

# Hydrochemische Methoden zur geothermalen Erkundung und Charakterisierung von Thermalwässern

**Dissertation**

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
am Fachbereich Material- und Geowissenschaften  
der Technischen Universität Darmstadt



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Rafael Schäffer

geboren am 15. August 1985 in Bensheim, Deutschland

Referent: Prof. Dr. Ingo Sass

Korreferent: Prof. Dr. Stefan Wohnlich







# **Hydrochemische Methoden zur geothermalen Erkundung und Charakterisierung von Thermalwässern**

**vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften der  
Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

**Dissertation von  
Dipl.-Ing. Rafael Schäffer**

Darmstadt 2018

## **Prüfungskommission**

Vorsitzender:	Prof. Dr. Hans-Joachim Kleebe
Referent:	Prof. Dr. Ingo Sass
Korreferent:	Prof. Dr. Stefan Wohnlich
Prüferin:	Prof. Dr. Barbara Albert
Prüfer:	Prof. Dr. Christoph Schüth

Tag der mündlichen Prüfung: 25. April 2018

---

Schäffer, Rafael: Hydrochemische Methoden zur geothermalen Erkundung  
und Charakterisierung von Thermalwässern  
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,  
Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2018  
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-75024  
Tag der mündlichen Prüfung: 25.04.2018

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International  
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>



---

*Für meine Eltern Angela und Rolf.*

*„Das kosmische Erlebnis der Religion ist das stärkste und edelste Motiv naturwissenschaftlicher Forschung.“  
(Albert Einstein 1879-1955)<sup>1</sup>*

*„Fürchtet Gott und gebt ihm die Ehre (...).  
Und betet an den, der gemacht hat Himmel und Erde und Meer und Wasserquellen!“  
(Offenbarung 14,7)<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>zitiert nach Barnett, L. (1951): Einstein und das Universum. Fischer Verlag, Frankfurt/M., S. 135.

<sup>2</sup>zitiert nach der Lutherbibel, revidierte und überarbeitete Ausgabe 2017.



---

## **Erklärung**

---

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Dissertation das Ergebnis meiner eigenen wissenschaftlichen Arbeit ist. Ich bestätige, dass in meinem Namen keine Inhalte dieser Dissertation zur Erlangung anderer akademischer Grade in irgendeiner Universität oder anderen Einrichtungen eingereicht oder veröffentlicht worden sind. Diese Arbeit beinhaltet nach bestem Wissen und Gewissen keine Inhalte, die zuvor schon publiziert oder von anderen Personen geschrieben worden sind, es sei denn dort, wo dies ausdrücklich im Text kenntlich gemacht ist.

Darmstadt, den 22. Januar 2018

---

Unterschrift

---

## Abstract

---

The National Climate Action Plan 2050 was adopted by the German government at the end of 2016. It includes the aim to achieve greenhouse gas neutrality in Germany by the middle of this century. Extensive social and economic changes are necessary to reach this goal. They include measures concerning building and housing, industry and economy, the energy sector, mobility, agriculture and land use.

One of these activities is the extension of geothermal as a base-loadable and decentralised renewable energy. Round about two third of the costs of deep geothermal projects are allotted to drilling. The latter accounts for more than the half of the project's risks, too. Thus, it is possible to reduce costs and risks significantly by utilizing existing boreholes or reactivating abandoned boreholes. These kinds of boreholes can be found in the hydrocarbon exploration, mining or balneology. This doctoral thesis focuses on the last aspect. Geothermal is ideal for spas and comparable facilities, because in their case there is a yearlong, relatively high heat consumption compared to the electricity demand. In addition, inlet temperatures of heating systems are relatively low and therefore favorable. A lot of spas and public swimming baths were constructed in the 70s and 80s and have to be redeveloped or rebuild in the near future. Therefore, it is now an advantageous moment to substitute the energy supply with geothermal sources. The different stages of such an endeavour – pre-survey, exploration, drilling, construction, start-up and operation – are tested at four exemplary national and international projects.

Investigation and compilation of time series of physicochemical and hydrochemical parameters reaching back 175 years show temporal and spatial changes on thermal water reservoirs induced by anthropogenic interventions in the underground. Enhanced versions of Piper, Schoeller and Stiff diagrams are mainly used to evaluate and present data gained in the field and in the laboratory. Different cation geothermometers are applied to estimate reservoir temperatures.

A brine compact heat exchanger was designed for geothermal exploitation of hydrothermal reservoirs. The extracted amount of brine and its temperature can be improved by reactivation and deepening of existing wells improving the heat exchanger performance in the same process. Further energy demand can be covered by constructing a borehole heat exchanger field. It becomes evident, that all of these options are economical and amortise within few years. In addition, significant amounts of carbon dioxide emissions are avoided.

Possible alterations of groundwater properties during the construction of borehole heat exchanger field can be assessed by a spring monitoring program. Spring monitoring programs facilitate the approval procedure of public authorities and raise the public acceptance of geothermal projects.

Based on case studies in Bad Nauheim and Bad Soden-Salmünster, Germany, the hydrothermal potential of existing wells in 15 Hessian towns with thermal water occurrence is evaluated and amounts 117 GWh/a.

---

## Kurzfassung

---

Im Ende 2016 verabschiedeten Klimaschutzplan 2050 hat die deutsche Bundesregierung das Ziel ausgegeben, in Deutschland in der Mitte des 21. Jahrhunderts Treibhausgasneutralität herzustellen. Zur Erreichung dieses Zieles sind umfassende gesellschaftliche und wirtschaftliche Veränderung erforderlich. Vielfältige Pläne und Maßnahmen betreffen die Energiewirtschaft, die Industrie, Gewerbe und Handel, Haushalte und Gebäude, den Verkehr sowie Landwirtschaft und Landnutzung.

Eine dieser Maßnahmen ist der Ausbau der Geothermie als grundlastfähige und dezentrale erneuerbare Energie. Bei tiefen Geothermieprojekten entfallen gut  $\frac{2}{3}$  der Kosten auf die Bohrungen, die gleichzeitig für mehr als die Hälfte des Projektrisikos verantwortlich sind. Kosten und Risiken können durch die Verwendung bereits bestehender oder die Reaktivierung stillgelegter Bohrung erheblich reduziert werden. Solche Bohrungen bietet die Kohlenwasserstoffexploration, der Bergbau oder die Balneologie. Auf letztem liegt der Fokus dieser Doktorarbeit. Denn Geothermie ist ideal für Schwimmbäder und ähnliche Einrichtungen, da diese ganzjährig einen zum Stromverbrauch relativ hohen Wärmebedarf bei vergleichsweise geringen Vorlauftemperaturen der Heizungsanlagen aufweisen. Viele Schwimmbäder stammen aus den 70er und 80 Jahren und werden in naher Zukunft saniert oder neu gebaut werden. Daher ist jetzt ein günstiger Zeitpunkt, um die Energieversorgung auf Geothermie umzustellen. Die verschiedenen Etappen eines solchen Vorhabens – Vorerkundung, Erkundung, Bohrung, Konstruktion und Inbetriebnahme – werden in vier Projekten im In- und Ausland beispielhaft erprobt.

Die Recherche und Zusammenstellung bis zu 175 Jahre zurückreichender Zeitreihen physikochemischer und hydrochemischer Kennwerte zeigt zeitliche und räumliche Veränderungen auf Thermalwasservorkommen aufgrund anthropogener Eingriffe in den Untergrund auf. Die Auswertung und Darstellung der im Gelände und im Labor gewonnen Daten erfolgt hauptsächlich mit weiterentwickelten Versionen von Piper-, Stiff- und Schoeller-Diagrammen. Zur Abschätzung von Reservoirtemperaturen sind verschiedene Kationen-Lösungsgeothermometer angewendet worden.

Zur geothermalen Ausbeutung hydrothermalen Vorkommen ist ein Sole-Kompaktwärmeübertrager konzipiert worden. Die geförderte Solemenge und –Temperatur kann durch Reaktivierung und Vertiefung stillgelegter Brunnen erhöht und die Leistung des Wärmeübertragers somit erhöht werden. Bei weiterem Energiebedarf kann ein Erdwärmesondenfeld gebaut werden. Es zeigt sich, dass diese Optionen allesamt wirtschaftlich sind und sich nach wenigen Jahren amortisieren. Zusätzlich werden signifikante Mengen an Kohlendioxidemissionen vermieden.

Bei der Errichtung eines Erdwärmesondenfeldes können durch eine Quellbeweissicherung mögliche Veränderungen der Grundwasserbeschaffenheit kontrolliert werden. Dies erleichtert die behördliche Genehmigung eines solchen Vorhabens und erhöht die öffentliche Akzeptanz eines solchen Vorhabens.

Basierend auf den Fallbeispielen in Bad Nauheim und Bad Soden-Salmünster wird das hydrothermale Potenzial bestehender Bohrungen in 15 hessischen Städten mit Thermalwasservorkommen auf 117 GWh/a geschätzt.

---

## Danksagung

---

An erster Stelle danke ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Ingo Sass für die Betreuung meiner Promotion, die gemeinsame Zeit bei zahlreichen, meist sehr erlebnisreichen Aufenthalten im Gelände, das in mich gesteckte Vertrauen und für die mir übertragene Verantwortung in verschiedenen Projekten. Dadurch ist zwischen uns ein enges professionales und freundschaftliches Verhältnis entstanden, das in dieser Form zwischen Doktorvater und Doktorand ungewöhnlich ist und maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen hat.

Meinem Kollegen Claus-Dieter Heldmann danke ich für die stets wohlwollende, konstruktive und unkomplizierte Zusammenarbeit im Büro und bei den vielen gemeinsamen Aufenthalten im Zillertal. Wir ergänzen uns und haben als Team sehr gut zusammengearbeitet.

Gabriela Schubert, Rainer Seehaus und Simone Roß-Krichbaum haben zum Erfolg meiner Feld- und Labormessungen durch ihre Ideen, ihr organisatorisches Geschick und ihre Kreativität beigetragen. Ihre Unterstützung ging weit über das zu erwartende Maß hinaus. Sie haben erheblich dazu beigetragen, dass ich mich in der Arbeitsgruppe Angewandte Geothermie meistens sehr wohl gefühlt und gerne meine Arbeit verrichtet habe.

Dr. Kristian Bär und Nils Michelsen danke ich für inhaltliche Diskussionen und Ratschlägen zu meinen Forschungsprojekten. Julian Formhals und Sebastian Welsch danke ich für die Hilfe bei der Konzeption des Sole-Kompaktwärmeübertragers. Rainer Brannolte, Claudia Cosma, Zahra Neumann und Anja Tögl haben mich bei Labormessungen unterstützt.

Petra Kraft war eine große Hilfe bei der Literaturrecherche und Beschaffung schwer zugänglichen Materials. Sie zeichnet sich durch ein außergewöhnliches Engagement trotz teils schwierigen Suchanfragen aus und ermöglichte die Bergung des ein oder anderen literarischen Schatzes.

Die Anna-Ruths-Stiftung hat meine Promotion durch ein einjähriges Bücherstipendium von Dezember 2013 bis November 2014 gefördert. Unter anderem dadurch war es mir möglich, eine eigene kleine Bibliothek aufzubauen.

Meine Eltern Angela und Rolf haben seit meiner Kindheit meine Ausbildung auf vielfältige Weise gefördert und mein Studium und meine Promotion überhaupt erst ermöglicht. Ihnen und dem Rest meiner Familie – meinen Geschwister Marcelo und Katrin, und meiner Ehefrau Daiany (NEOQEAV) – verdanke ich ein liebevolles, ausgleichendes Umfeld, das eine großartige Erholungs- und Motivationsquelle ist, mich ermutigt, anspornt und mich befähigt, stressige, anstrengende, herausfordernde Phasen und Situationen der Promotion zu bestehen.

Ich glaube daran, dass Gott meine Tätigkeiten segnet und mich in der einen oder anderen gefährlichen Situation im Gelände vor Unheil geschützt hat. Ohne Sein zutun wäre meine Promotion nicht zustande gekommen.



---

## Vorwort

---

Ziel dieser Arbeit ist es, hydrothermale Vorkommen in Hinblick auf geothermale Nutzungsmöglichkeiten zu erkunden und zu beschreiben, sowie Nutzungsmöglichkeiten zu prüfen und aufzuzeigen. Ein Projekt zur Erschließung mitteltiefer oder tiefer Geothermie besteht typischerweise aus den Phasen Vorerkundung, Erkundung, Bohrung, Konstruktion und Inbetriebnahme der Anlage. Es war aus verschiedenen Gründen nicht möglich, all diese Etappen an einem einzigen Projekt auszuführen. Stattdessen sind Teilaspekte in vier Forschungsprojekten in Bad Nauheim, in Bad Soden-Salmünster, im Tuxer Tal in Österreich sowie im östlichen Jordangraben in Jordanien realisiert worden. Aus diesen Forschungsprojekten sind drei englischsprachige und zwei deutschsprachige Publikationen in Fachzeitschriften hervorgegangen, weswegen ich eine kumulative Dissertationsschrift vorlege. Einerseits überschneiden sich die Forschungsprojekte und somit auch die Publikationen teilweise thematisch, so dass einzelne Etappen der geothermalen Erschließung mitunter mehrfach behandelt werden. Andererseits ergeben sich thematische Lücken an den Übergängen der vier Forschungsprojekte. Um diese Dissertation in einer einheitlichen Sprache, mit möglichst wenigen Doppelungen und mit einigen inhaltlichen Ergänzungen der Publikationen vorlegen zu können, habe ich mich dazu entschieden, die Fachaufsätze nicht – wie bei kumulativen Dissertationsschriften üblich – als Kapitel zu integrieren, sondern als Anhänge, auf die im Text immer wieder verwiesen wird, in folgender Reihenfolge anzuordnen:

Anhang A: Schäffer R & Sass I (2014): The thermal springs of Jordan. *Environmental Earth Sciences* 72/1, 171-187. doi: 10.1007/s12665-013-2944-4

Anhang B: Schäffer R & Sass I (2016): Ausbreitung und Vermischung geogener, kohlendioxidführender Thermalsole in oberflächennahem Grundwasser, Bad Nauheim. *Grundwasser* 21/4, 305-319. doi: 10.1007/s00767-016-0341-0, <http://rdcu.be/lnIN>

Anhang C: Schäffer R, Bär K & Sass I (2018, accepted): Multimethod Exploration of the Hydrothermal Reservoir in Bad Soden-Salmünster, Germany. *German Journal of Geology*.

Anhang D: Sass I, Heldmann C-D & Schäffer R (2016): Erkundung und Beweissicherung für eine Geothermale Erschließung eines Alpinen Karstaquifers im Tuxertal, Österreich. *Grundwasser* 21/2, 147-156. doi: 10.1007/s00767-015-0312-x

Anhang E: Schäffer R, Sass I, Heldmann C-D & Scheuven D (2018, accepted): Geothermal drilling in an Alpine karst aquifer and its impact on downstream springs – A case study from Finkenberg, Tyrol, Austria. *Acta Carsologica*.

Anhang A ist eine Fallstudie über die Erkundung und Beschreibung der hydrothermalen Vorkommen Jordaniens. Die hier entwickelte Methodik und die am Fachgebiet Angewandte Geothermie erstmals erprobten Feld- und Labormessungen bilden die Grundlage für nachfolgende Forschungsprojekte. Insbesondere sind hier zu nennen die Erfassung hydrochemischer und physikochemischer Kennwerte vor Ort, die Probennahme für Laboruntersuchungen der chemischen und isotopischen Zusammensetzung der Thermalwässer, die Darstellung und Interpretation der Analyseergebnisse mit Piper-, Schoeller- und Stiff-Diagrammen sowie Abschätzungen der Reservoirtemperaturen mittels Geothermometern.

---

Die mehrwöchige Geländekampagne habe ich selbstständig durchgeführt. Mit Ausnahme der Analyse der H- und O-Isotopenverhältnisse sind sämtliche Laboruntersuchungen von mir vorgenommen worden. Die resultierende Publikation haben Ingo Sass und ich gemeinsam konzipiert und angefertigt.

Anhang B ist eine Fallstudie über das hydrothermale Potenzial Bad Nauheims. Bereits im frühen 19. Jahrhundert begann eine gezielte Erschließung des Thermalsolevorkommens zur Salzgewinnung und zu balneologischen Zwecken durch Bohrungen. Durch diese anthropogenen Eingriffe in den Untergrund erfolgte eine schrittweise Manipulation des natürlichen Soleaufstiegssystems. Daher war hier zunächst eine umfassende Literaturstudie zur Beschreibung der historischen Entwicklung der Soleexploration und den damit einhergehenden Veränderungen der hydrogeologischen Verhältnisse erforderlich. Zur Erfassung des derzeitigen Zustandes und zur Bewertung der Nutzungsmöglichkeiten des Thermalsolevorkommens sind die in Anhang A erprobten Methoden angewendet und für die Fragestellung weiterentwickelt bzw. angepasst worden. Ein Messstellenkonzept ist erarbeitet und realisiert worden.

Die Literaturrecherche, sowie die vierteljährlichen Stichtagsmessungen und Laboranalysen habe ich vorgenommen. Ingo Sass und ich haben die angewendeten Methoden bestimmt. Die Dateninterpretation und Schlussfolgerungen sind gemeinsamen Ursprungs.

Anhang C ist eine Fallstudie über das hydrothermale Potenzial in Bad Soden-Salmünsters. Darin wird ermittelt, wie durch die Nutzung bestehender Brunnen, die Reaktivierung eines stillgelegter Brunnens und der Errichtung eines Erdwärmesondenfeldes das örtliche Thermalbad geothermal mit Wärme versorgt werden kann. Zusätzlich wird das hydrothermale Potenzial einer Vertiefung der Fassungen untersucht. Hierzu wurde zusätzlich zu den in Anhang A verwendeten Methoden, eine Aufschlussanalogstudie durchgeführt. Gesteinsproben dienten der Ermittlung petrophysikalischer Kennwerte. Daten des Thermenbetreibers sind zur Abschätzung des geothermalen Gradienten, der hydraulischen Leitfähigkeit und der Transmissivität genutzt worden.

In dieser Publikation verantwortet Kristian Bär die Themen Geothermie und Hydraulik, Ingo Sass Geologie und Geothermie und ich die Themen Hydrogeologie, Geologie und Geothermie.

Anhang D ist die Fortsetzung der Publikation von Sass et al. (2016a) über ein Thermalwasservorkommen in einem Karstgrundwasserleiter im Tuxer Tal in Österreich. Beide Veröffentlichungen bilden eine thematische Einheit, sind aber aus redaktionellen Gründen getrennt worden. Der erste Teil beschäftigt sich schwerpunktmäßig mit der Errichtung des Erdwärmesondenfeldes zur Erschließung des Thermalwasservorkommens. Der zweite Teil behandelt die hydrogeologische Erkundung und Beweissicherung, die erforderlich war, da der Karstgrundwasserleiter auch zur Trink- und Brauchwassergewinnung genutzt wird.

Ingo Sass hat die Erkundung und das Messprogramm konzipiert und die Ingenieurplanung der Erdwärmeanlage durchgeführt. Die Beweissicherung sowie die Analysen im Labor erfolgten durch Claus-Dieter Heldmann und mich. Andere Geländearbeiten sind von allein drei Autoren durchgeführt worden. Für die Datenauswertung und Darstellung der Ergebnisse sind Ingo Sass und ich verantwortlich.

Anhang E ist die inhaltliche Fortsetzung von Anhang D. Die Ergebnisse der Quellbeweissicherung sind weitergehend interpretiert worden, insbesondere in Hinblick auf die oberflächennahe Verkarstung des Grundwasserleiters und der Eignung der erhobenen Kennwerte als Indikator für Veränderungen der

---

Grundwassereigenschaften. Die Datenauswertung und -Interpretation erfolgte hauptsächlich durch Ingo Sass und mich. Claus-Dieter Heldmann hat durch inhaltliche Diskussionen, Kommentare, Ergänzungen und Vorschläge zur Endfassung des Manuskriptes beigetragen. Dirk Scheuven hat zum Abschnitt „Geologie“ beigetragen.

Der dieser Dissertation zugrundeliegende, umfassende methodische Teil ist als Handbuch „Gelände- und Labormethoden zur Untersuchung von Grundwasser“ in Anhang F zusammengefasst.

Neben den Publikationen in Fachzeitschriften sind meine Forschungsergebnisse als Vorträge oder Posterbeiträge auf verschiedenen Konferenzen vorgestellt worden, die im Folgenden chronologisch aufgezählt sind:

Sass I & **Schäffer R** (2012): The Thermal Waters of Jordan. European Geoscience Union General Assembly, Wien, 22.–27.04.2012. Geophysical Research Abstracts 14, EGU2012-12794.  
<http://adsabs.harvard.edu/abs/2012EGUGA..1412794S>  
[http://presentations.copernicus.org/EGU2012-12794\\_presentation.pptx](http://presentations.copernicus.org/EGU2012-12794_presentation.pptx)

**Schäffer R** & Sass I (2013): Qualitative Potential Identification of Hydrothermal Systems – a cases study in Bad Soden-Salmünster, Germany. European Geothermal Congress 2013, Pisa, Italy, 03.–07.06.2013. Proceedings, 10 p.

**Schäffer R** (2014): Hydrogeological Exploration of an Alpine Marble Karst for Geothermal Utilisation. 5th European Geothermal PhD Day, Darmstadt, 31.03.–02.04.2014. Proceedings, p. 74.

Sass I, Lehr C, Heldmann C.-H. & **Schäffer R** (2014): Site Development of Marble Karst Reservoir for Borehole Exchanger Storage, Finkenberg, Zillertal, Austria. European Geoscience Union General Assembly, Wien, 27.04.–02.05.2014. Geophysical Research Abstracts 16, EGU2014-9511.

Sass I, Bär K, **Schäffer R** & Rühaak W (2014): Open questions on fluid movement in sedimentary basins – a review based on the Upper Rhine Graben. European Geoscience Union General Assembly, Wien, 27.04.–02.05.2014. Geophysical Research Abstracts Vol. 16, EGU2014-16280-1.

**Schäffer R**, Heldmann C-D, Sass I (2014): Hydrogeologische Erkundung eines alpinen Marmorkarstvorkommens zur geothermalen Nutzung. FH-DGG Tagung, Bayreuth, 28.–31.05.2014. Bayreuther Forum Ökologie 118, p. 77.

Sass I, Heldmann C-D, Lehr C & **Schäffer R** (2015): Hydrogeological Exploration of an Alpine Marble Karst for Geothermal Utilization. World Geothermal Congress, Melbourne, Australia, 19.–25.04.2015. Proceedings, 7 p.,  
<https://pangea.stanford.edu/ERE/db/WGC/papers/WGC/2015/15023.pdf>

**Schäffer R**, Heldmann C-D & Sass I (2016): Genese der Hintertuxer Thermalwässer anhand der H- und O-Isotopenverhältnisse, Tuxertal, Österreich. FH-DGG Tagung, Karlsruhe, 13.–17.04.2016. Grundwasser – Mensch – Ökosysteme, p. 45.

Sass I & **Schäffer R** (2016): Erkundung und Herkunft einer geogenen Kohlendioxidkontamination eines Thermalsolebades, Bad Nauheim. FH-DGG Tagung, Karlsruhe, 13.–17.04.2016. Grundwasser – Mensch – Ökosysteme, p. 82.

---

Heldmann C-D, Sass I, Seehaus R & **Schäffer R** (2016): H- und O-Isotopenverhältnisse und Temperaturen von thermalem Grundwasser im Gneis des Ahornkerns bei Hintertux, Tuxertal, Österreich. GeoTirol 2016, Innsbruck, 25.–28.09.2016. Abstract Volume, p. 110.

Sass I, Lehr C, Egert R, Heldmann C-D & **Schäffer R** (2016): Design Parameters for Middle Deep Borehole Exchanger Storage Systems. GeoTirol 2016, Innsbruck, 25.–28.09.2016. Abstract Volume, p. 297.

**Schäffer R** & Sass I (2018): Ergebnisse von Markierungsversuchen am Grinberg, Tuxertal, Österreich. Bochumer Geowissenschaftliche Arbeiten 24, p. 105. Banning A, Frank S, Kaufmann-Knoke R, Niedermayr A, Wisotzky F & Wohnlich S (Hrsg.): Tagungsband 26. Fachtagung der Fachsektion Hydrogeologie e. V. in der DGGV e. V., Bochum, 21. - 24. März 2018.

**Schäffer R** & Sass I (2018): Der kleine Umweg – Der König-Heinrich-Sprudel in Bad Soden-Salmünster. Grundwasser, 23/2, 298-299, doi: 10.1007/s00767-018-0396-1.

Außerdem habe ich zu folgenden Veröffentlichungen beigetragen:

Sass I, Heldmann C-D & **Schäffer R** [Hrsg.] (2014): Schautafeln Berliner Höhenweg, Hauptgeländeübung II, Zillertaler Alpen 2013. Download:  
[http://www.geo.tu-darmstadt.de/fg/angeotherm/hgue\\_ii\\_2013/eine\\_extrabreite\\_spalte.de.jsp](http://www.geo.tu-darmstadt.de/fg/angeotherm/hgue_ii_2013/eine_extrabreite_spalte.de.jsp)

**Schäffer R** (2015): Hydrogeologische Notizen – Literatur und Medien – Buchbesprechung: Hydrochemistry – Basic Concepts and Exercises. Grundwasser, 20/4, 298-299, doi: 10.1007/s00767-015-0308-6.

**Schäffer R**, Siegfried C & Sass I (2016): Geogene Arsen- und Uranbelastung im Grundwasser des Zemmgrundes, NW Tauernfenster, Österreich. FH-DGG Tagung, Karlsruhe, 13.–17.04.2016. Grundwasser – Mensch – Ökosysteme, p. 41-42.

Sass I, Weinert S, de Witt A, Biewer H & **Schäffer R** (2016): Charakterisierung der Thermalwassersysteme des Gonghe-Guide Beckenkomplexes, Nordöstliches Qinghai-Tibet Plateau, China. GeoTirol 2016, Innsbruck, 25.–28.09.2016. Abstract Volume, p. 299.

---

## Inhaltsverzeichnis

---

Erklärung .....	V
Abstract .....	VI
Kurzfassung .....	VII
Danksagung .....	VIII
Vorwort .....	IX
Inhaltsverzeichnis .....	XIII
Abbildungsverzeichnis .....	XV
Tabellenverzeichnis .....	XVII
Liste verwendeter Abkürzungen .....	XVIII
Liste verwendeter Formelsymbole .....	XIX
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Motivation .....</b>	<b>4</b>
<b>3 Erkundung und Charakterisierung hydrothermalen Vorkommen .....</b>	<b>7</b>
3.1 Gelände- und Labormethoden .....	7
3.2 Aufbereitung und Darstellung hydrochemischer Daten .....	8
3.2.1 Ionenbilanzabweichung .....	8
3.2.2 Benennungssystematik für Wässer .....	9
3.2.3 Hydrochemische Diagramme .....	10
3.3 Thermalwassergeneese .....	19
3.4 Thermalwasserreservoir im Anthropozän .....	22
3.5 Bestimmung von Reservoirtemperaturen mit Geothermometern .....	26
<b>4 Geothermale Nutzung hydrothermalen Vorkommen .....</b>	<b>33</b>
4.1 Ausbau bestehender und Reaktivierung stillgelegter Brunnen .....	33
4.1.1 Ausgangssituation .....	33
4.1.2 Wärmebedarf der Spessart-Therme .....	33
4.1.3 Hydrothermales Potenzial .....	36
4.2 Realisierung eines Erdwärmesondenfeldes .....	37
4.2.1 Konzeption .....	37
4.2.2 Vorerkundung und Realisierung .....	40
4.2.3 Hydrogeologische Beweissicherung und Empfehlungen .....	41
4.3 Konzeption eines Sole-Kompaktwärmeübertragers .....	42
4.3.1 Ausgangslage .....	42
4.3.2 Auslegung .....	46
4.3.3 Wirtschaftlichkeit .....	56
<b>5 Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>58</b>
<b>6 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>60</b>

---

---

<b>Anhänge</b> .....	71
A The thermal springs of Jordan	
B Ausbreitung und Vermischung geogener, kohlendioxidführender Thermalsole in oberflächennahem Grundwasser, Bad Nauheim	
C Multimethod Exploration of the Hydrothermal Reservoir in Bad Soden-Salmünster, Germany	
D Erkundung und Beweissicherung für eine Geothermale Erschließung eines Alpinen Karstaquifers im Tuxertal, Österreich	
E Geothermal drilling in an Alpine karst aquifer and its impact on downstream springs – A case study from Finkenberg, Tyrol, Austria	
F Feld- und Labormethoden zur Untersuchung von Grundwasser	

## **Curriculum Vitae**

---

## Abbildungsverzeichnis

---

Abb. 1: H <sub>2</sub> O-Verteilung in der Hydrosphäre. . . . .	1
Abb. 2: Der globale Wasserkreislauf (Grundwasserzustrom in Ozeane aus Schneider et al. 2017, S. 14; Meerwasserintrusion eigene Schätzung basierend auf Werner et al. 2013; Grundwasserneubildung, -Austritt und -Entnahme aus Döll 2009, S. 2; Eisschmelze in der Antarktis aus Velicogna und Wahr 2006, S. 1754 sowie in Grönland aus Chen et al. 2006, S. 1958; alle anderen Zahlenwerte aus Baumgartner und Reichel 1975, S. 14/60 sowie Oki und Kanai 2006, S. 1069). . . . .	2
Abb. 3: Phasen eines tiefen Geothermieprojektes mit zugehörigen relativen Kosten und Risiken (verändert aus Gehring & Loksha 2012, S. 4 und Sass et al. 2016b, S. 62). . . . .	3
Abb. 4: Eintragung von Datenpunkten in das Piper-Diagramm und Beispiel für eine Mischungsreihe mit den zwei Endgliedern A und B. . . . .	12
Abb. 5: Klassifizierung von Wassertypen anhand des Piper-Diagramms. . . . .	12
Abb. 6: Fokussiertes Piper-Diagramme zur Unterscheidung von Ca-HCO <sub>3</sub> -Wässern (Schäffer et al. 2014). . . . .	13
Abb. 7: In der Excel-Tabelle hinterlegtes und nicht sichtbares kartesisches Koordinatensystem (hier in rot und blau) zur Eintragung der ternären Koordinaten in das Piper-Diagramm. . . . .	14
Abb. 8: Vergleich eines identischen Datensatzes links in einem standardisierten (Schäffer et al. 2014, S. 154) und rechts in einem konventionellen Schoeller-Diagramm. . . . .	16
Abb. 9: Beispiele für typische Polygone im Stiff-Diagramm: links Raute eines Calcium-Hydrogencarbonat-Wassers, rechts Pilzform eines Natrium-Chlorid-Wassers. . . . .	18
Abb. 10: Stiff-Diagramme in Kombination mit einer vereinfachten geologischen Übersichtskarte des Tuxer Tales (Schäffer et al. 2014). . . . .	18
Abb. 11: Mineral- und Thermalwässer Hessens (vereinfachte geologische Kartengrundlage aus Röhr 2006; Position von Mineralquellen und HCO <sub>3</sub> /NaCl-Isolinien aus Hölting 1977, S. 213; Wasserbilanz aus HLOG 2013). . . . .	20
Abb. 12: Auf König-Heinrich-Sprudel standardisiertes Schoeller-Diagramm von Wasserproben aus Bad Soden-Salmünster (verändert aus Anhang C). . . . .	23
Abb. 13: Thermalwasservorkommen in der Stadtmitte Bad Nauheims (verändert und erweitert aus Anhang B; Daten aus Kümmerle 1976, S. 72/73). . . . .	24
Abb. 14: Hydrogeologischer Prinzipschnitt Sprudelbohrungen I bis XIV (verändert aus Anhang C). . . . .	25
Abb. 15: Mit verschiedenen Kationen-Lösungsgeothermometern ermittelte Reservoirtemperaturen der Thermalsole Bad Nauheims, Zitate in Tabelle 3 oder 4. . . . .	30
Abb. 16: Reservoirtemperatur relativ zum Na/K-Geothermometer von Arnórsson et al. (1998) [7], Zitate in Tabelle 3 oder 4. . . . .	31
Abb. 17: Boxplots berechneter Reservoirtemperaturen des Bad Nauheimer Thermalwassers, Zitate in Tabelle 3 oder 4. . . . .	32

---

Abb. 18: EED-Ergebnisse verschiedener Erdwärmesondenfelder für die Spessart-Therme. . . . .	39
Abb. 19: Fließschema zur Konzeption eines Wärmeübertragers im Sprudelhof Bad Nauheim. Die bevorzugte Variante ist grau hinterlegt. . . . .	46
Abb. 20: Wasserlöslichkeit von Kohlendioxid in Abhängigkeit der Temperatur und des Druckes (Daten zusammengestellt aus Carroll et al. 1991). . . . .	51
Abb. 21: Veränderung der benötigten Fläche eines Plattenwärmeübertragers bei konstanter Leistung und Variation anderer Kennwerte, 100 % entsprechen den Werten im konservativen Ansatz. . . . .	54
Abb. 22: Leistungsänderung eines Plattenwärmeübertragers bei konstanter Fläche und Variation anderer Kennwerte, 100 % entsprechen den Werten im konservativen Ansatz. . . . .	54



---

## Tabellenverzeichnis

---

Tab. 1: Zulässige Ionenbilanzabweichungen nach DIN 38402-62: 2014. ....	9
Tab. 2: Definitionen von Grundwassertypen nach hydrochemischen Eigenschaften (Min/TafelWV 1984, S. 14; Michel 1997, S. 12-19; DTV & DHV 2005, S. 49/50). ....	10
Tab. 3: Formeln ausgewählter Lösungsgeothermometer, der Anwendungsbereich bezieht sich auf die abgeschätzte Reservoirtemperatur. ....	28
Tab. 4: Mit Lösungsthermometern ermittelte Reservoirtemperaturen (in °C) der Thermalsole Bad Nauheims im Vergleich zu Literaturangaben. ....	32
Tab. 5: Lastprofile der Erdwärmesonde im Pacificus-Sprudel und des Erdwärmesondenfeldes für die Spessart-Therme. ....	37
Tab. 6: EED-Eingangsdaten zur Auslegung der Erdwärmesonde im Pacificus-Sprudel und des Erdwärmesondenfeldes für die Spessart-Therme. ....	38
Tab. 7: EED-Ergebnisse verschiedener Erdwärmesondenfelder für die Spessart-Therme. ....	39
Tab. 8: Eigenschaften der Bad Nauheimer Sprudel (historische Werte zusammengestellt aus Bromeis 1848, S. 49-53; Ludwig 1855a, S. 46 und Lepsius 1900, S. 17/25). ....	42
Tab. 9: Mittelwerte und Standardabweichungen von 11 Messungen im Zeitraum 2011-2016 kritischer Metallkonzentrationen in Sprudel VII und XII. Der Wert für Zink ist ein gesetzlicher Richtwert. ....	43
Tab. 10: Berechnung des hydrothermalen Potenzials einer Neubohrung im Sprudelhof Bad Nauheims verglichen mit einem Ansatz von Oehlert und Beldermann (2010, S. 19). ....	45
Tab. 11: Arten, Wirkung und Risikobewertung von Fouling im Wärmeübertrager der Bad Nauheimer Thermalsole (Müller-Steinhagen 2013b, S. 10). ....	49
Tab. 12: Zusammensetzung von Präzipitaten im Sprudelhof Bad Nauheim ermittelt mit RFA, alle Angaben in Massen-%. ....	50
Tab. 13: Ergebnisvergleich der Auslegung des Platten- und Rohrbündelwärmeübertragers. ....	53
Tab. 14: Energiekosteneinsparung, Amortisationszeit und Vermeidung von CO <sub>2</sub> -Emissionen mit einem Wärmeübertrager im Sprudelhof Bad Nauheim. ....	57
Tab. 15: Reihung des thermisches Potenzial balneologisch genutzter Thermalwasserbohrungen in Hessen. ....	59

---

## Liste verwendeter Abkürzungen

---

BMUB	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit
BMWE	Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
BRGM	Bureau de recherches géologiques et minières (Behörde für Geologie und Bergbauforschung Frankreichs)
BUWAL	Schweizer Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft
DGB	Deutsche Gesellschaft für Bäderwesen
DHP	Deoxidiertes, hochreines Phosphat
DHV	Deutscher Heilbäderverband
DIN	Deutsches Institut für Normung
DTV	Deutscher Tourismusverband
DVWK	Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau
EED	Earth Energy Designer
EG	Europäische Gemeinschaft
EN	Europäische Norm
EWS	Erdwärmesonde
GOK	Geländeoberkante
HLUG	Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie
IAEA	International Atomic Energy Agency (Internationale Atomenergieorganisation)
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change (Zwischenstaatlicher Ausschuss für Klimaänderungen)
ISO	International Organization for Standardization (Internationale Organisation für Normung)
KfW	Kreditanstalt für Wiederaufbau
Min/TafelWV	Mineral- und Tafelwasserverordnung
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
TrinkwV	Trinkwasserverordnung
UBA	Umweltbundesamt
USGS	United States Geological Survey (Geologischer Dienst der Vereinigten Staaten von Amerika)
VDI	Verein Deutscher Ingenieure

---

## Liste verwendeter Formelsymbole

---

A	Fläche (in $m^2$ )
a(X)	Massenkonzentration von X (in mg/L)
b	Achsenabschnitt einer Geraden
c(X)	Stoffmengenkonzentration von X (in mmol/L)
$c_{eq}(X)$	Äquivalentkonzentration von X (in $mmol_{eq}/L$ )
$c_p$	Spezifische Wärmekapazität (in $kJ/(kg \cdot K)$ )
$c_v$	Volumetrische Wärmekapazität (in $kJ/(m^3 \cdot K)$ )
$f_a$	Flächenfaktor (in $m^2$ )
$f_n$	Zeitfaktor (in 1/h)
$k_n$	Konstanten
m	Masse (in kg)
$m_x$	Steigung einer Geraden
N	Anzahl der Besucher pro Stunde (in 1/h)
n	Anzahl (-)
P	Leistung (in MW)
p	Prozentualer Anteil (in %)
$R_{H_2O(l)}$	Spezifische Gaskonstante Wasserdampf (in $J/(Kg \cdot K)$ )
Q	Schüttung (in L/s)
Sal	Salinität (in g/kg)
T	Temperatur (in $^{\circ}C$ oder K)
t	Zeit (in s)
$T_v$	Temperaturverluste während der Aufheizphase (in $^{\circ}C$ )
V	Volumen (in L)
x	Koordinate der Abszisse
y	Koordinate der Ordinate
Z(X)	Stoffmengenanteile der Äquivalente von X (in eq-%)

---

$\beta$	Wasserübergangskoeffizient, benutztes/unbenutztes Becken (in m/h)
$\Delta H_v$	Verdampfungsenthalpie (in kJ/kg)
$\Delta IB$	Ionenbilanzabweichung (in %)
$\rho$	Dichte (in kg/m <sup>3</sup> )
$\rho_{D-H_2O}$	Sättigungsdruck Wasserdampf bei gegebener Wassertemperatur (in Pa)
$\rho_{D-Luft}$	Wasserdampfdruck der Schwimmhallenraumluft (in Pa)
$\phi_B$	Erwärmung Brauchwasser (in kW)
$\phi_F$	Erwärmung des Füll- und Ergänzungswassers (in kW)
$\phi_N$	Wärmebedarf bei Neufüllung eines Beckens (in kW)
$\phi_V$	Verdunstungswärmeverlust (in kW)

Die hier für Liter bevorzugte Schreibweise mit großgeschriebenem L ist ausnahmsweise zulässig, um Verwechslungen zwischen einem kleingeschriebenen l und 1 (eins) zu vermeiden (DIN 1301-1: 2010, S. 7; DIN EN ISO 80000-3: 2013, S. 13).

---

## 1. Einleitung

---

Diese Arbeit verfolgt das Ziel, hydrothermale Vorkommen zu erkunden und zu beschreiben, geothermale Nutzungsmöglichkeiten derselben zu prüfen und zu evaluieren, sowie mögliche resultierende Vorteile der Energieversorgung durch Geothermie aufzuzeigen. Vorhaben zur Erschließung mitteltiefer oder tiefer Geothermie weisen üblicherweise die Projektphasen Vorerkundung, Erkundung, Bohrung, Konstruktion und Inbetriebnahme der Anlage auf. Diese Projektphasen sind exemplarisch in vier anwendungsorientierten Projekten in Bad Nauheim, in Bad Soden-Salmünster, im Tuxer Tal in Österreich sowie in Jordanien realisiert worden. Dabei sind einige Aspekte iterativ behandelt worden. Die hier vorgestellten Ergebnisse ergänzen die Inhalte der Fachartikel im Anhang.

Kapitel 2 beschreibt die Motivation dieser Arbeit. Durch die Industrielle Revolution im 18. Jahrhundert und dem andauernden Bevölkerungswachstum übt der Mensch einen umfassenden Einfluss auf natürlich ablaufende Prozesse, zum Beispiel auf den globalen Wasserkreislauf, aus. Die Aktivitäten des Menschen sind derart gravierend, dass diskutiert wird (Crutzen & Stoermer 2000), das Anthropozän als neue Epoche einzuführen. Eine Entschärfung des Konfliktes zwischen Trinkwasserversorgung und geothermaler Energiegewinnung ist genauso möglich wie eine Reduzierung der Klimaerwärmung durch eine flächendeckende Ausschöpfung geothermaler Ressourcen. Dies wird am Beispiel öffentlicher Schwimmbäder aufgezeigt. Dabei steht die Idee im Zentrum, durch Nutzung bekannter und mitunter bereits erschlossener Thermalwasservorkommen eine Reduzierung der Projektrisiken und -kosten zu ermöglichen.

Kapitel 3 beschäftigt sich mit der Datenerhebung und Datenauswertung in den ersten beiden Phasen eines hydrothermalen Geothermieprojektes, der Vorerkundung und Erkundung. Einleitend erfolgt eine Einführung in die Gelände- und Labormethoden (Abschnitt 3.1). Ein möglichst gutes Verständnis und teilweise eine Weiterentwicklung der eingesetzten Methoden war erforderlich. Der methodische Teil dieser Dissertation ist in Form eines Handbuchs in Anhang F angefügt.

Es wird gezeigt, wie die Ergebnisse von Wasseranalysen verwaltet, bearbeitet und statistisch mittels der Ionenbilanzabweichung auf ihre Plausibilität hin überprüft wurden (Abschnitt 3.2). Eine Benennungssystematik von Wässern wird eingeführt. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit sind hydrochemische Diagramme. Es hatte sich als notwendig erwiesen, dass ein erheblicher Teil der Aufgaben mit intensiver Anwendung grafischer Darstellungen hydrochemischer Daten gelöst werden konnte. Dazu wurden entsprechende Excel-Routinen entwickelt: Fokussierte Piper-Diagramme ermöglichen eine bessere Betrachtung des hydrochemischen Bereichs von Interesse. Dadurch ist eine detailliertere Unterscheidung von Wässern möglich.

Standardisierte Schoeller-Diagramme vereinfachen den Vergleich hydrochemischer Signaturen diverser Wasserproben zur standardisierten Wasserprobe. Multi-Stiff-Diagramme erweitern das eigentliche Einzeldiagramm zu einem Sammeldiagramm, was insbesondere zur Darstellung vieler Proben auf Karten oder Profilen nützlich ist. Diese drei Diagramme haben in allen Standortdaten zur Dateninterpretation eine wichtige Rolle gespielt und sind dementsprechend in den Publikationen in den Anhängen A, B, C und D enthalten.

---

Als Grundlage um thermische Nutzungsmöglichkeiten zu beurteilen, wurde jeweils standortbezogen eine Vorstellung der Thermalwassergenese (Abschnitt 3.3) und eine Abschätzung des Regenerationsvermögens des Thermalwasserreservoirs entwickelt.

Eine überregionale Erkundung und Charakterisierung von Thermalwasservorkommen erfolgt am Fallbeispiel Jordaniens. Erstmals wurden die jordanischen Thermalwasserprovinzen unterschieden und benannt (Anhang A). Die Arbeiten in Jordanien trugen erheblich zur Idee dieser Dissertation bei. Im Vergleich zu Jordanien liegen für Deutschland viele historische Daten vor, allerdings sind die hydrogeologische Situation anders, mitunter komplexer, und die geologischen Aufschlussverhältnisse meistens ungünstiger.

Regionale bzw. lokale Betrachtungen sind in Hessen ausgearbeitet worden. Die Thermen in Bad Nauheim und Bad Soden-Salmünster nutzen Thermalwässer derzeit balneologisch. Durch Neubau- oder Erweiterungspläne dieser Thermalbäder ergibt sich ein günstiger Zeitpunkt zur Prüfung möglicher Beiträge einer geothermalen Energieversorgung. Die Erkundung und Bewertung von Bestandsdaten stellt eine wichtige Voraussetzung für die Ingenieurplanung dar.

Zum Teil mehrere Jahrhunderte alten Daten helfen nachzuweisen, dass die Thermalwässer durch die Nutzung selbst in ihrer Qualität und Quantität verändert werden. Zur Erkennung anthropogener Einflüsse (Abschnitt 3.4) auf Thermalwasserreservoir ist die Kombination eigener Untersuchungsergebnisse mit historischen Daten und Unterlagen aus Archiven unumgänglich. So kann fallbezogen gezeigt werden, wie anthropogene Tätigkeiten die geologische Situation beeinflusst haben (Anhang B und C). Eine anthropogene Veränderung der Beschaffenheit des Thermalwassers ist auch in Jordanien anhand von H- und O-Isotopenverhältnissen nachweisbar. Es war beabsichtigt nach fünf bis zehn Jahren die Geländekampagne von 2010 zu wiederholen, um zu prüfen, ob sich der in Anhang A gezeigte Trend fortsetzt. Aufgrund der schwierigen politischen Verhältnisse im Nahen Osten ist dieses Vorhaben bislang nicht verwirklicht worden und bleibt einer späteren Bearbeitung vorbehalten.

Zur Bewertung eines hydrothermalen Vorkommens sind die Ergiebigkeit und die Wassertemperatur die wichtigsten Kriterien. Eine verbreitete Methode zur Abschätzung von Reservoirtemperaturen sind Geothermometer (Abschnitt 3.5). Lösungsgeothermometer sind am Datensatz aus Jordanien (Anhang A) erprobt und ergänzend zu Anhang B auch in Bad Nauheim zur Anwendung gekommen. Die berechneten Reservoirtemperaturen sind kritisch zu prüfen und zu bewerten. Die Anwendung von Geothermometern ist für das Thermalwasserreservoir Bad Soden-Salmünster nicht erfolgt, da durch die Aufschlussanalogstudie und Untergrundprognose davon auszugehen ist, dass das Thermalwasserreservoir bereits bis zur Reservoirbasis erschlossen ist.

Kapitel 4 widmet sich den Projektphasen Bohrung und Konstruktion. Die Art der geothermalen Nutzung richtet sich nach dem Wärmebedarf, dem Angebot an Thermalwasser, insbesondere Temperatur und Menge, sowie der lokalen Infrastruktur. Drei standortspezifische Ansätze sind in Bad Nauheim, Bad Soden-Salmünster (Anhang C) und im Tuxer Tal in Österreich (Anhänge D und E) verfolgt worden.

Der Wärmebedarf der Spessart-Therme in Bad Soden-Salmünster kann durch die Nutzung der überschüssigen Sole nicht gedeckt werden (Abschnitt 4.1). Daher wird zusätzlich die Vertiefung und Reaktivierung einer stillgelegten Bohrung geprüft und die Errichtung eines Erdwärmesondenfeldes modelliert (Abschnitt 4.2). Was für Bad Soden-Salmünster vorerst nur eine theoretische Betrachtung ist, konnte in dem Projekt im Tuxer Tal realisiert werden. Das dortige Erdwärmesondenfeld dient zur

---

Versorgung eines Hotelkomplexes mit Außenschwimmbekken und wird im Sommer auch zum Kühlen verwendet. Da erstmalig ein alpiner Karstaquifer geothermal erschlossen wurde, ist das Vorhaben intensiv wissenschaftlich betreut worden. Die Publikationen in den Anhängen D und E sind die thematischen Fortsetzungen der Arbeiten von Lehr und Sass (2014) sowie Sass et al. (2016a). Eine Veröffentlichung der Daten aus den ersten Betriebsjahren ist erfolgt (Sass et al. 2016c), weitere Publikationen sind beabsichtigt. Aufgrund der Neuartigkeit dieses Vorhabens war eine intensive genehmigungsbezogene Abstimmung mit den Behörden erforderlich. Eine wichtige Voraussetzung zur Erlangung der bergrechtlichen Gestattung und der Baugenehmigung war die Entwicklung und Durchführung eines neuartigen Quellbeweissicherungskonzeptes, um benachbarte Quellen, die zur Trink- und Brauchwassergewinnung genutzt werden, zu überwachen.

Die Situation in Bad Nauheim weist aufgrund des Denkmalschutzes, der sanierungsbedürftigen Bestandsbohrungen und der Beschaffenheit der Thermalsole, vor allem den Schwermetall- und Kohlendioxidkonzentrationen, verschiedene fachliche Konflikte auf. Da die Publikation in Anlage B, die die hydrologische Situation beschreibt und analysiert, werden in diesem Hülltext zur kumulativen Dissertation die Handlungsoptionen für eine geothermale Energiegewinnung anhand eines Sole-Kompaktwärmeübertragers behandelt (Abschnitt 4.3). Für die Standorte Bad Soden-Salmünster (Abschnitt 4.2, Anhang C) und Bad Nauheim (Abschnitt 4.3) wird mit vereinfachten Ansätzen abgeschätzt, wie viele Energiekosten sich durch eine geothermale Anlage einsparen lassen, wie viel Kohlendioxidemissionen vermieden werden und wie lange die Amortisationsdauer beträgt.

In Kapitel 5 werden die regionalen und lokalen Datensätze und Ergebnisse aus Bad Soden-Salmünsters und Bad Nauheims exemplarisch genutzt, um eine Prognose des energetischen Nutzungspotenzials der bekannten balneologisch genutzten Thermalwasserbohrungen Hessens durchzuführen.

---

## 2. Motivation

---

Eine Strategieschrift der Geokommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Wefer 2010) skizziert den Beitrag der Geowissenschaften zur Sicherung des Wohlstandes, dem Schutz der Umwelt und einem möglichst friedlichen Zusammenleben der Menschen. Eines der größten Herausforderungen oder drängendsten Zukunftsaufgaben der Geowissenschaften sind die Ausbeutung und Nutzung von Rohstoffen bei gleichzeitiger Reduzierung der anthropogenen, globalen Klimaerwärmung (IPCC 2014). Diesbezügliche Pläne und Maßnahmen, die Energiewirtschaft, Industrie, Gewerbe und Handel, Haushalte und Gebäude, Verkehr sowie Landwirtschaft und Landnutzung betreffen, erarbeitete die Bundesregierung für die Bundesrepublik Deutschland (BMUB 2014, 2016).

Durch die Industrielle Revolution im 18. Jahrhundert, das exponentielle Wachstum der Weltbevölkerung seit dem 19. Jahrhundert und die Urbanisierung hat der Einfluss des Menschen auf das System Erde ein Ausmaß erreicht, dass der Größenordnung der natürlich ablaufenden Prozesse gleichzusetzen ist, oder diese sogar übertrifft (Crutzen 2002). Deswegen schlagen Crutzen und Stoermer (2000) vor, das Anthropozän als neue geochronologische Epoche einzuführen (Zalasiewicz et al. 2008, Ellis & Haff 2009). Andere Autoren lehnen die Einführung eines neuen Zeitalters ab (z. B. Hoffmann 2017), stimmen aber darin überein, dass die Veränderung unseres Planeten durch den Menschen in sich beschleunigender Geschwindigkeit voranschreitet. Daraus folgt, dass die Menschheit hinsichtlich der Nutzung und Gestaltung des Lebensraums Erde zahlreiche Herausforderungen zu bewältigen hat.

Die anthropogenen Veränderungen betreffen auch die Hydrosphäre auf nationalem und globalem Maßstab (z. B. Syvitski et al. 2005, Merritts et al. 2011, Eriksen et al. 2014, Kunstmann et al. 2017). Auf dem Planeten Erde sind schätzungsweise 1,39 Trilliarden ( $10^{21}$ ) Liter oder 1.385.988.000  $\text{km}^3$  Wasser vorhanden (Oki & Kanae 2006, S. 1069). Dies entspricht dem Volumen eines Würfels mit einer Kantenlänge von 1.115 km. Dieses Wasservolumen ist fast vollständig als Salzwasser in den Ozeanen und Meeren enthalten (Abb. 1). Rund 1,8 % sind als Eis in den Polregionen und in den Gletschern der Hochgebirge gebunden. Etwa 1,7 % beträgt der Anteil von Grundwasser, das definitionsgemäß Hohlräume in der Lithosphäre zusammenhängend ausfüllt und dessen Bewegung nahezu ausschließlich von der Schwerkraft bestimmt wird (DIN 4046: 1983, S. 11; DIN 4049-3: 1994, S. 49), und Bodenfeuchte. 0,013 % entfallen auf Süßwasser in Seen und Flüssen. Der Anteil des Wasserdampfes in der Atmosphäre beträgt 0,001 %. Möglicherweise sind darüber hinaus  $1,4 \cdot 10^{21}$  Liter Wasser in Kristallgittern im Erdmantel gebunden, wie neuere Forschungsergebnisse vermuten lassen (Pearson et al. 2014; Keppler 2014).

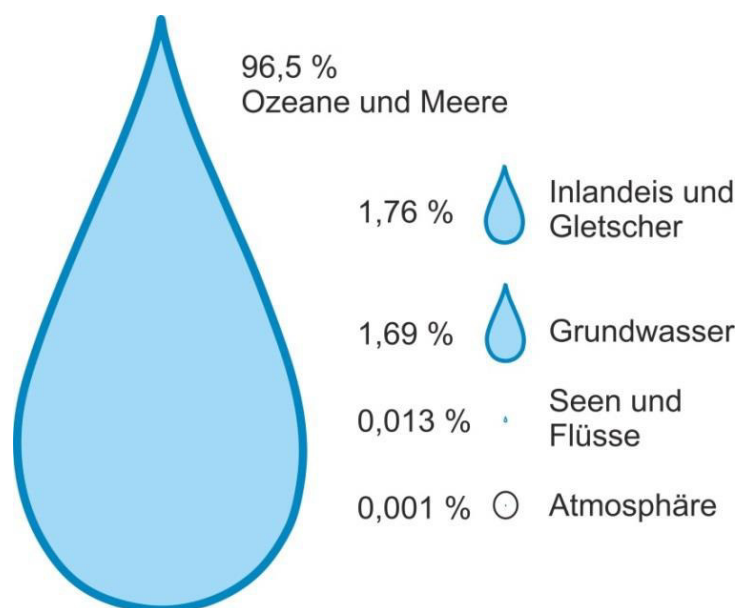


Abb. 1:  $\text{H}_2\text{O}$ -Verteilung in der Hydrosphäre.



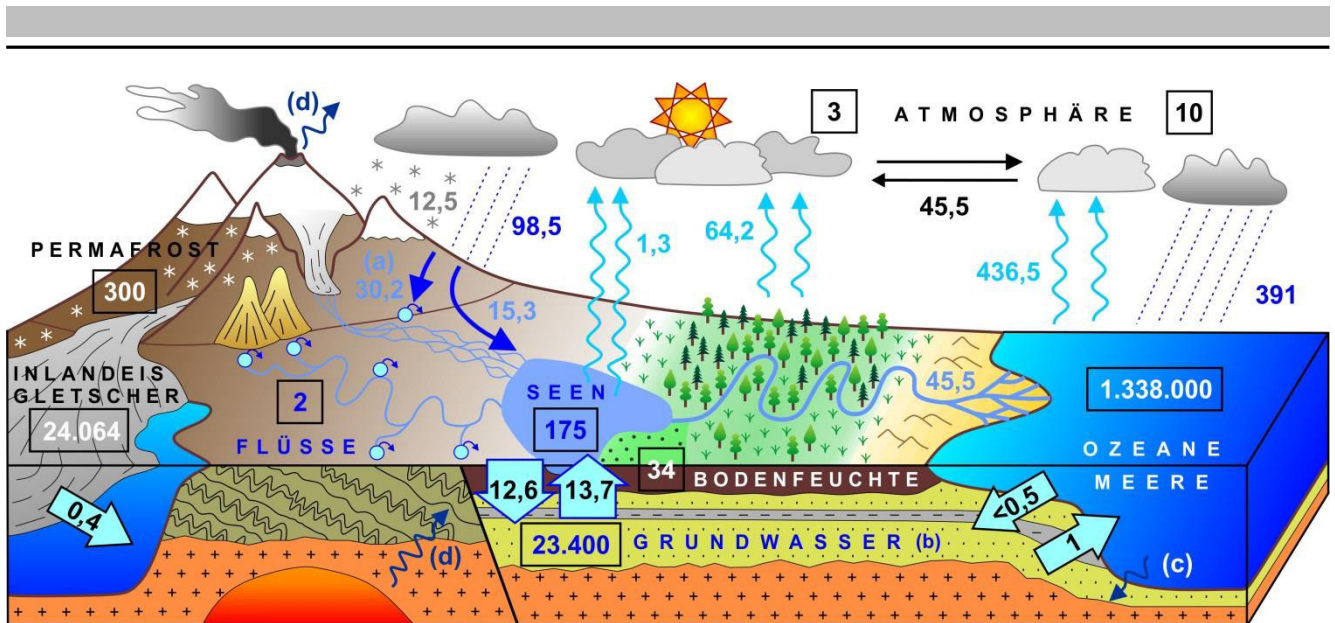


Abb. 2: Der globale Wasserkreislauf (Grundwasserzustrom in Ozeane aus Schneider et al. 2017, S. 14; Meerwasserintrusion eigene Schätzung basierend auf Werner et al. 2013; Grundwasserneubildung, -Austritt und -Entnahme aus Döll 2009, S. 2; Eisschmelze in der Antarktis aus Velicogna und Wahr 2006, S. 1754 sowie in Grönland aus Chen et al. 2006, S. 1958; alle anderen Zahlenwerte aus Baumgartner und Reichel 1975, S. 14/60 sowie Oki und Kanai 2006, S. 1069).

Wasser ist auf unserem Planeten nahezu allgegenwärtig und unterliegt einem komplexen Kreislauf (Abb. 2). Zwischen den verschiedenen Wasserreservoiren (Volumina in Rechtecken in  $10^3 \text{ km}^3$ ) findet ein ständiger Austausch statt (Stoffflüsse an Pfeilen in  $10^3 \text{ km}^3/\text{a}$ ), der von diversen Faktoren gesteuert wird. Zum Beispiel von der plattentektonischen Situation, den geologischen Verhältnissen, dem Klima oder den Aktivitäten des Menschen. Obwohl Wasser quasi unendlich auf dem Planeten Erde vorhanden ist, ist der Menschen zur Wasserversorgung auf den vergleichsweise geringen Anteil des Grundwassers angewiesen. Grundwasser wird eingeteilt in (a) meteorisches Grundwasser, (b) fossiles Grundwasser, (c) connates Grundwasser und (d) juveniles Grundwasser.

Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften sind Thermalwässer seit jeher von besonderem Interesse gewesen. Die Bezeichnung als Thermalwasser erfolgt hier unabhängig von der Genese ausschließlich aufgrund der Temperatur. In Deutschland ist hierfür eine Temperatur höher als  $20^\circ\text{C}$  erforderlich, international ist es üblich, Wasser, das  $5^\circ\text{C}$  wärmer als die mittlere Jahrestemperatur ist, als thermal zu bezeichnen (Michel 1997, S. 20). Seit Jahrhunderten wird Thermalwasser zur Salzgewinnung, zu balneologischen Zwecken oder als Mineralwasser genutzt und ist daher von kulturellem und ökonomischem Interesse. Die Energiewende, der Wechsel der Energieversorgung aus fossilen und radioaktiven Energieträgern zu erneuerbaren Energien, bedingt neben den traditionellen Nutzungsformen auch eine geothermale Ausbeutung von Thermalwasservorkommen.

Etwa  $\frac{2}{3}$  der Kosten zur Erschließung tiefer Geothermie entfallen auf Bohrungen (Abb. 3). Das mit den Bohrungen verknüpfte Fündigkeitsrisiko ist zugleich das mit Abstand größte Hemmnis eines tiefen Geothermieprojektes. Daher können durch die Wiederverwendung bereits existierender Bohrungen 65 % der Projektkosten vermieden und die Risiken auf die Hälfte reduziert werden. Daher ist es eine effiziente Option, bestehende Bohrungen aus der Kohlenwasserstoffexploration, dem Bergbau oder der Balneologie zu nutzen oder stillgelegte, unbenutzte Bohrungen zu reaktivieren (Caulk & Tomac 2017).

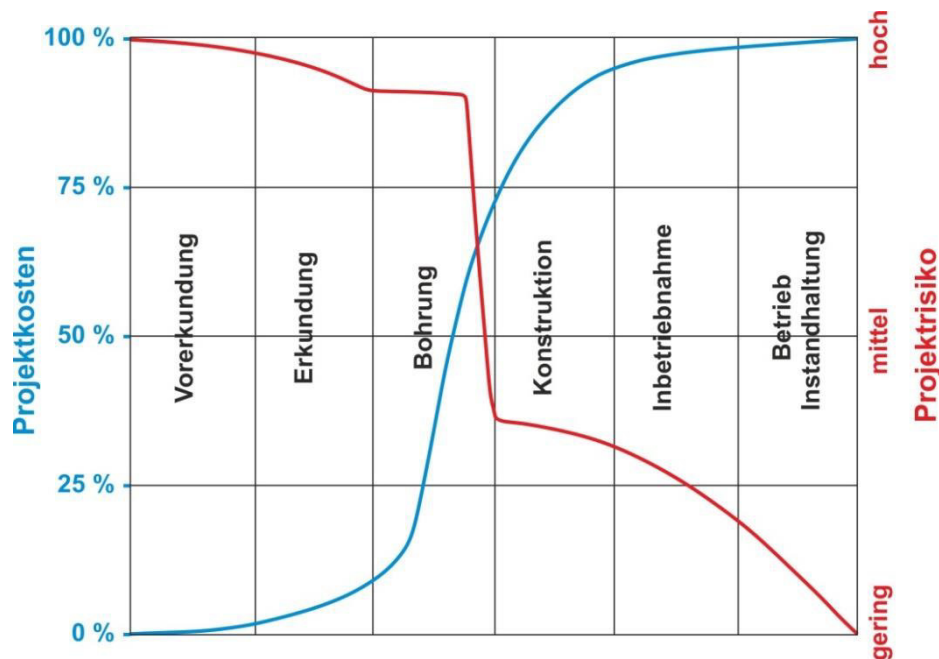


Abb. 3: Phasen eines tiefen Geothermieprojektes mit zugehörigen relativen Kosten und Risiken (verändert aus Gehringer & Loksha 2012, S. 4 und Sass et al. 2016b, S. 62).

Die Nutzung balneologischer Brunnen ist besonders Interessant, da die zugehörigen Thermalbäder einen großen Wärmebedarf aufweisen. In Deutschland existieren derzeit 1.900 Hallenbäder, 2.326 Freibäder und 373 Kombibäder, eine Kombination aus Hallen- und Freibad, die jährlich von rund 550 Millionen Menschen besucht werden (DGB 2017). Nach eigenen Schätzungen auf Grundlagen von Daten aus Saunus (2005, S. 81) summiert sich der Gesamtenergieverbrauch dieser öffentlichen Bäder auf 18,4 PJ (oder 5,1 TWh/a) für Wärme und 6,5 PJ (oder 1,8 TWh/a) für Strom. Dies entspricht etwa 0,2 % des Primärenergieverbrauches in der Bundesrepublik Deutschland (BMWE 2017). Daneben betreiben Hotels, Clubs, Vereine, Fitnesscentren, Ferien- und Freizeitanlagen, Kuranlagen, medizinische Einrichtungen oder Kasernen verschiedene Formen von Bädern.

Die meisten Schwimmbäder stammen aus den 70er und 80er Jahren, so dass in den folgenden Jahren mit zahlreichen Sanierungen und Neubauten zu rechnen ist. Die Kreditanstalt für Wiederaufbau schätzt den derzeitigen Investitionsstau kommunaler Bäder und Sportstätten auf 9,7 Mrd. € (KfW 2017, S. 12). Zur Minderung dieser Situation hat das Land Hessen das erfolgreiche Schwimmbad Investitions- und Modernisierungsprogramm ein zweites Mal aufgelegt. Zwischen 2019 und 2024 stehen den Kommunen insgesamt 50 Mio. € zur Verfügung.

Der in Relation zum Stromverbrauch hohe Wärmebedarf bei vergleichsweise geringen Vorlauftemperaturen der Heizanlagen ist ideal zur dezentralen und grundlastfähigen geothermalen Versorgung. Trotzdem wird Geothermie bei der Sanierung oder beim Neubau von Schwimmbädern bislang kaum berücksichtigt (z. B. Energieagentur NRW 2012). Betreiber öffentlicher Bäder setzen eher auf den Einsatz von Solarenergie oder realisieren Maßnahmen zur Energieeinsparung, zum Beispiel durch die Anwendung der Passivhausbauweise, wodurch im Vergleich zu konventionellen öffentlichen Schwimmbädern etwa 50 % weniger Energie verbraucht wird (Ahrens et al. 2011; Jacob-Freitag 2012; Berliner Bäder-Betriebe 2016, S. 12/13). Dabei ist Geothermie eine Technologie, die Maßnahmen zum Klimaschutz und zur Energiekosteneinsparung sinnvoll ergänzt und deren Einsatz ausdrücklich in der VDI 2089-2 (2009, S. 14) gefordert wird.

---

## 3. Erkundung und Charakterisierung hydrothermalen Vorkommen

---

### 3.1 Gelände- und Labormethoden

Die hier verwendeten Methoden werden im Handbuch über „Gelände- und Labormethoden zur Untersuchung von Grundwasser“ in Anhang F ausführlich behandelt. Dort sind auch Messverfahren und Messfehler dargestellt. An einer Probenahmestelle werden Datum, Uhrzeit, Name der Messstelle und Lokalität, Koordinaten sowie Meereshöhe notiert. Zusätzlich kann es sinnvoll oder erforderlich sein, Wetterverhältnisse, insbesondere Lufttemperatur und Niederschläge, zu vermerken, eine Skizze oder eine einfache Karte anzufertigen oder besondere Beobachtungen im Feldbuch festzuhalten. Die Fragestellung beeinflusst den Untersuchungsumfang. Je nach Bedarf werden typischerweise folgende Kennwerte mit folgenden Messgeräten im Gelände ermittelt:

-Grundwasserhöhe in Bohrungen oder Brunnen	Lichtlot
-Schüttung von Quellen, Artesern, Sprudeln oder von Wasserzutritten in Schächten, Stollen und Tunneln	Eimer, Messbecher, andere Behälter
-Abfluss von offenen Gewässern	Hydrometrischer Messflügel
-Wassertemperatur	Elektrode / Multisonde
-Elektrische Leitfähigkeit und Salinität	Elektrode / Multisonde
-pH-Wert	Elektrode / Multisonde
-Redoxspannung	Elektrode / Multisonde
-Sauerstoffgehalt und Sauerstoffsättigung	Elektrode / Multisonde
-Säurekapazität und Basekapazität	Digitaltitrator
-Färbung, Geruch und Geschmack des Wassers	Sinneswahrnehmung
-Trübung	Nephelometer

In der Praxis haben sich zur Notation dieser Messergebnisse Probennahmeprotokolle bewährt, die ausgedruckt im Feldbuch oder Klemmbrett mitgeführt werden. Ein tabellarisches Probennahmeprotokoll bietet einige Vorteile. Erstens ist es hilfreich, bereits im Gelände einen ersten Datenvergleich vorzunehmen und zweitens auffällige Werte zu erkennen. Drittens verringert es das Risiko eines Datenverlustes. Viertens dient es zur Kontrolle, ob alle benötigten Kennwerte tatsächlich erfasst wurden. Das hier genutzte Probennahmeprotokoll ist so entworfen, dass die Daten schnell in eine programmierte Excel-Tabelle übertragen und so digital archiviert und ausgewertet werden können.

Eine sorgfältige und fachkundige Probenahme ist eine notwendige Voraussetzung für korrekte Messergebnisse. Die üblichen Empfehlungen und Regeln dazu finden sich in DIN 38402-18 (1991), DVWK 128 (1992), BUWAL (2003), Stock und Hölzel (2008), DIN EN ISO 5667-3 (2013), DIN EN ISO 5667-6 (2016), DIN EN ISO 5667-14 (2016) oder in einem Faltblatt der IAEA (IAEA n.d.). Die im Gelände gewonnenen Proben werden im Labor gekühlt, trocken und dunkel gelagert. Je nach Aufgabenstellung werden unterschiedliche Laborgeräte zur Ermittlung weiterer Kennwerte eingesetzt:

- Konzentration an Lithium, Natrium, Ammonium, Kalium, Magnesium, Calcium, Strontium	Kationen-Austauschchromatografie
- Konzentration an Fluorid, Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat, Phosphat und Sulfat	Anionen-Austauschchromatografie

- Konzentration an Eisen, Mangan, Kupfer, Nickel, Blei und Zink	Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie
- Konzentration an Arsen	Hydrid- Atomabsorptionsspektrometrie
- $^1\text{H}/^2\text{H}$ - und $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Verhältnis	Cavity Ring-down Spektroskopie

Funktionsweise, Probenvorbereitung und Nachweisgrenzen dieser Methoden sind im Handbuch über „Gelände- und Labormethoden zur Untersuchung von Grundwasser“ in Anhang A dargestellt. Zwar ist eine händische Berechnung und Auswertung von Gelände- und Labordaten im Einzelfall schneller, als dafür Kalkulationsprogramme zu erstellen. Der Vorteil von Kalkulationsprogrammen ergibt sich bei wiederholten Anwendungen und großen Datenmengen. Außerdem ist dem Benutzer bei eigens erstellten Kalkulationsprogrammen bekannt, welche Formeln, Annahmen und Verfahren zur Berechnung und zur Datenauswertung verwendet werden. Diese können bei Bedarf jederzeit verändert und den individuellen Bedürfnissen angepasst werden. Die hier verwendeten Excel-Tabellen sind so konzipiert, dass die Daten aus den Export-Dateien der jeweiligen Laborgeräte einfach importiert und weiter bearbeitet werden können. So werden beispielsweise aus der gemessenen Redoxspannung  $U_M$  temperaturabhängig die Redoxspannung der Standard-Wasserstoffelektrode  $E_H$ , aus Säurekapazität  $K_{S8,2}$  die Konzentration an Carbonat, aus der Säurekapazität  $K_{S4,3}$  die Konzentration an Hydrogencarbonat und aus der Basekapazität  $K_{B8,2}$  die Konzentration an Kohlensäure bzw. Kohlendioxid berechnet oder nach Eingabe der  $\delta^2\text{H}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Messergebnisse der Standards und der Proben die kalibrierten und Drift korrigierten Werte ausgegeben. Eine händische Auswertung bereits kleiner Datensätze ist viel aufwändiger.

## 3.2 Aufbereitung und Darstellung hydrochemischer Daten

### 3.2.1 Ionenbilanzabweichung

Trotz sorgfältiger Arbeit im Gelände und im Labor ist es erforderlich, Analyseergebnisse einer Prüfung zu unterziehen. Für hydrochemische Daten ist die Berechnung der Ionenbilanz (Gl. 1) ein gutes Kontrollinstrument. Die Ionenbilanz wird aus den Äquivalentkonzentrationen der Haupt- und Nebenbestandteile berechnet, wahlweise können auch Spurenbestandteile berücksichtigt werden. Im Wasser liegen gleichviele positive wie negative Ladungen vor, daher ist die Ionenbilanz ausgeglichen und die Ionenbilanzabweichung gleich Null. In der Praxis ergibt sich jedoch eine Differenz, die als Ionenbilanzabweichung bezeichnet wird. In Abhängigkeit der gesamten Stoffmengenkonzentration sind Genauigkeitsanforderungen definiert (Tab. 1). Eine Ionenbilanz, die diese Anforderung erfüllt, ist noch kein strenger Beweis für eine korrekte Analyse, da sich Fehler gegenseitig kompensieren können (DIN 38402-62: 2014, S. 8). Andererseits ist eine zu große Ionenbilanzabweichung ein starkes Indiz für eine unvollständige oder fehlerhafte Analyse (DIN 38402-62: 2014, S. 8).

$$\Delta IB = \frac{\sum c_{eq}(\text{Kat}) - \sum c_{eq}(\text{An})}{(\sum c_{eq}(\text{Kat}) + \sum c_{eq}(\text{An})) \cdot 0,5} \cdot 100 \quad \text{Gl. 1}$$

Tab. 1: Zulässige Ionenbilanzabweichungen nach DIN 38402-62: 2014.

Gesamte Stoffmengenkonzentration (mmol/L)	Zulässige Ionenbilanzabweichung (%)
< 2	> 10 tolerierbar
2-4	≤ 10
> 4	≤ 5

In der englischsprachigen Literatur (z. B. Appelo & Postma 2007, S. 17/18) ist der Divisor 0,5 nicht enthalten und somit die Ionenbilanzabweichung im Vergleich zu Gleichung 1 halbiert. Die Ionenbilanzabweichung ist routinemäßig geprüft worden. Für den in der DIN enthaltenen Testdatensatz (DIN 38402-62: 2014, S. 9) ist eine Ionenbilanzabweichung von -3,45 % ausgewiesen. In der eigenen Excel-Tabelle ergibt sich eine Ionenbilanzabweichung von -3,46 %, da geringfügig andere Molmassen verwendet werden. Für denselben Datensatz berechnet das im Internet frei verfügbare hydrochemische Programm Aqion (Aqion 2017a), das Algorithmen von PhreeqC nutzt, eine Ionenbilanzabweichung von -3,47 %. Allerdings gilt es zu berücksichtigen, dass in der DIN ein vereinfachtes Berechnungsverfahren vorgeschrieben wird, das für Berechnungen ohne großen Rechenaufwand zugeschnitten ist aber hydrochemische Vorgänge und Reaktionen nicht oder angenähert berücksichtigt (Aqion 2017b). Ursachen für Ionenbilanzabweichungen sind:

- Ungenauigkeiten oder Fehler bei der Vor-Ort-Titration zur Bestimmung der Säure- und Basekapazität
- Unsachgemäße Probenahme, Lagerung oder Transport der Probe (z. B. Ansäuerung)
- Ungenauigkeiten oder Fehler bei der Laboranalyse (z. B. Verdünnung, Verunreinigung)
- Relevante Konzentrationen nicht analysierter Ionen (z. B. dissoziierte Monokieselsäure)
- Annahme falscher Wertigkeiten (z. B. bei Eisen oder Phosphat)
- Stark saure oder stark basische Wässer
- Fällungsreaktionen in der Probe
- Signifikante Konzentrationen von Humin-, Fulvinsäuren oder Komplexverbindungen
- Geringe Gesamtmineralisation

Bei zu hohen Ionenbilanzabweichungen ist die Laboranalyse oder die Titration auf Hydrogencarbonat wiederholt worden. Konnte kein plausibler Grund für eine zu hohe Ionenbilanzabweichung gefunden werden, wurde das Ergebnis der Wasseranalyse verworfen.

### 3.2.2 Benennungssystematik für Wässer

Um die mitunter sehr unterschiedlichen Eigenschaften von Wässern schnell unterscheiden, einordnen und vergleichen zu können ist eine Benennungssystematik nötig. Die Nomenklatur und Definition von Wassertypen kann anhand verschiedener Merkmale erfolgen. Typischerweise sind dies der gesamte Lösungsgehalt, die Nutzung und Verwendung durch den Menschen, die Genese oder hydrochemische Eigenschaften. So entstanden und existieren uneinheitliche und teilweise widersprüchlich Definitionen. Zum Beispiel ist der Lösungsgehalt einer Sole balneologisch, bergmännisch und wissenschaftlich unterschiedlich festgelegt (Adam et al. 2000, S. 215).

Die Benennung von Wässern folgt hier den Empfehlungen von Michel (1997, S. 12-19). Demnach werden alle Ionen, die einen Anteil an der Äquivalenzkonzentration größer als 20 eq-% aufweisen, absteigend aufgezählt. Kationen werden den Anionen dabei vorangestellt. In der Regel kommen dafür lediglich Natrium, Magnesium, Calcium, Chlorid, Sulfat oder Hydrogencarbonat in Frage. Andere hydrochemische Bestandteile und Eigenschaften wurden entsprechend den Anforderungen der Mineralwasser- und Tafelwasserverordnung (Min/TafelWV 1984) und den Begriffsbestimmungen des Deutschen Tourismusverbandes und des Deutschen Heilbäderverbandes (DTV & DHV 2005) bei der Benennung ergänzend berücksichtigt (Tab. 2).

Tab. 2: Definitionen von Grundwassertypen nach hydrochemischen Eigenschaften (Min/TafelWV 1984, S. 14; Michel 1997, S. 12-19; DTV & DHV 2005, S. 49/50).

Bezeichnung	Kennwert	Bedingung
Thermalwasser	Wassertemperatur	> 20 °C
Mineralwasser	Lösungsgehalt	≥ 1 g/L
Sole	c(Na <sup>+</sup> ) und c(Cl <sup>-</sup> )	≥ 5,5 g/L ≥ 8,5 g/L
Mit hohem Gehalt an Mineralien	Abdampfrückstand	> 1.500 mg/L
Mit geringem Gehalt an Mineralien		≤ 500 mg/L
Mit sehr geringem Gehalt an Mineralien		≤ 50 mg/L
Kohlensäurehaltig oder Sauerling	c(CO <sub>2</sub> )	≥ 1 g/L
Bicarbonathaltig	c(HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	> 600 mg/L
Sulfathaltig	c(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	> 200 mg/L
Chloridhaltig	c(Cl <sup>-</sup> )	> 200 mg/L
Natriumhaltig	c(Na <sup>+</sup> )	> 200 mg/L
Calciumhaltig	c(Ca <sup>2+</sup> )	> 150 mg/L
Magnesiumhaltig	c(Mg <sup>2+</sup> )	> 50 mg/L
Eisenhaltig	c(Fe <sup>2+</sup> )	> 1 mg/L
Fluoridhaltig	c(F <sup>-</sup> )	> 1 mg/L

### 3.2.3 Hydrochemische Diagramme

Die Analyse einer Wasserprobe resultiert in dutzenden Kennwerten. Eine grafische Darstellung erleichtert Auswertung, Vergleich und Interpretation von Analyseergebnissen. Solche Darstellungen können einfache Grafiken bis hin zu komplexen und speziell auf die Beschreibung der Grundwasserbeschaffenheit zugeschnittene Diagramme sein. Diese Diagramme sind einerseits zur Veranschaulichung hydrogeologischer Sachverhalte ausgesprochen nützlich, andererseits ist die Erstellung umständlich. Deswegen scheuen Autoren vermutlich davor zurück, hydrochemische Diagramme häufiger einzusetzen. Zur Darstellung einiger Diagramme existieren kostenlose (USGS 2015, Simler 2017) oder kommerzielle Programme wie Geochemist's Workbench (Aqueous Solutions LLC 2017), wobei die Dateneingabe meist zeitaufwändig und umständlich sowie die Anpassung an

---

spezifische Benutzeranforderungen oder -Wünsche oft nicht möglich ist. Andere Diagramme müssen selbst händisch oder mit einem Grafikprogramm gezeichnet werden.

Im Allgemeinen wird zwischen Einzeldiagrammen und Sammeldiagrammen unterschieden (Mattheß 1994, S. 374; Hölting & Coldewey 2013, S. 210). Einzeldiagramme, wie zum Beispiel das Udluft-Diagramm (Udluft 1951, 1953, 1957), das Dalmady-Diagramm (Dalmady 1927), das Stiff-Diagramm (Stiff 1951) oder Säulendiagramme (Collins 1923), stellen Ergebnisse einzelner Wasseranalyse dar. Sammeldiagramme bilden das Ergebnis mehrerer Wasseranalysen ab und sind besonders gut zur Definition und zum Vergleich hydrochemischer Gruppen geeignet. Zur Veranschaulichung hydrogeologischer Sachverhalte kann es nützlich sein, Diagramme mit Karten oder Profilen zu kombinieren (Abb. 10, S. 15). Um die hydrochemische Beschaffenheit hydrothermalen Vorkommen besser vergleichen und darstellen zu können sind hier einige Diagramme weiterentwickelt worden.

#### *Fokussiertes Piper-Diagramm*

Das Piper-Diagramm (Piper 1944) ist ein Sammeldiagramm, das die Möglichkeit einer übersichtlichen Darstellung Dutzender Datenpunkte bietet. Es ist nach dem US-amerikanischen Geochemiker Arthur M. Piper (Upson 1992) benannt, der Vorschläge von Hill (1942, S. 1517) sowie Langelier und Ludwig (1942, S. 344) geringfügig veränderte bzw. weiterentwickelte. Durov entwickelte ein ähnliches Diagramm, das vor allem in der ehemaligen Sowjetunion verwendet wurde (Durov 1948, Chilingar 1956).

Das Piper-Diagramm besteht aus zwei seitlich angeordneten ternären Diagrammen und einer Raute im Zentrum (Abb. 4). Das linke Dreieck stellt die Stoffmengenanteile der Äquivalente der Kationen dar, das rechte Dreieck die der Anionen. Gewöhnlich werden für die Kationen Calcium, Magnesium und Natrium, für die Anionen Chlorid, Hydrogencarbonat und Sulfat aufgetragen. In einigen Varianten des Piper-Diagrammes werden weitere Ionen mit diesen Achsen verknüpft. In der hier verwendeten Version werden die Summe aus Natrium und Kalium sowie die Summe aus Chlorid und Fluorid an jeweils einer Achse dargestellt.

Damit ein Datenpunkt in beiden ternären Diagrammen eingetragen werden kann, müssen die Äquivalentkonzentration der ausgewählten Kationen beziehungsweise Anionen gleich 100 eq-% gesetzt werden, unabhängig von der Konzentration aller anderen Ionen (Abb. 4). Eine Besonderheit des Piper-Diagramms ist, dass sich der Datenpunkt in der Raute am Schnittpunkt der zwei Geraden befindet, die von beiden Datenpunkten in den Dreiecken parallel zur Magnesium- und Sulfatachse gezogen werden (Abb. 4).

Ausschlaggebend für die Position einer Wasserprobe der hier verwendeten Form des Piper-Diagrammes ist folglich das Verhältnis der Äquivalentkonzentrationen von Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium einerseits, sowie Hydrogencarbonat, Sulfat, Chlorid und Fluorid andererseits. Die Gesamtkonzentration einer Probe hat prinzipiell keinen Einfluss auf die Position. Daher eignen sich Piper-Diagramme zur Klassifizierung des Wassertyps (Abb. 5, Furtak und Langguth 1967) oder zur Einteilung hydrochemischer Gruppen unabhängig von der Gesamtkonzentration einer Probe. Außerdem ist das Piper-Diagramm gut geeignet, um Mischwässer zu erkennen, sofern die Endglieder bekannt sind (Abb. 4). In dieser Arbeit können die Endglieder nur aus dem hydrogeologischen Kontext heraus bestimmt werden, der sich aus Geländebeobachtungen ergibt.



**Beispiel**

- $\text{Ca}^{2+}$  =60 eq-%
- $\text{Mg}^{2+}$  =20 eq-%
- $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  =20 eq-%
- $\text{Cl}^- + \text{F}^-$  =15 eq-%
- $\text{HCO}_3^-$  =30 eq-%
- $\text{SO}_4^{2-}$  =55 eq-%

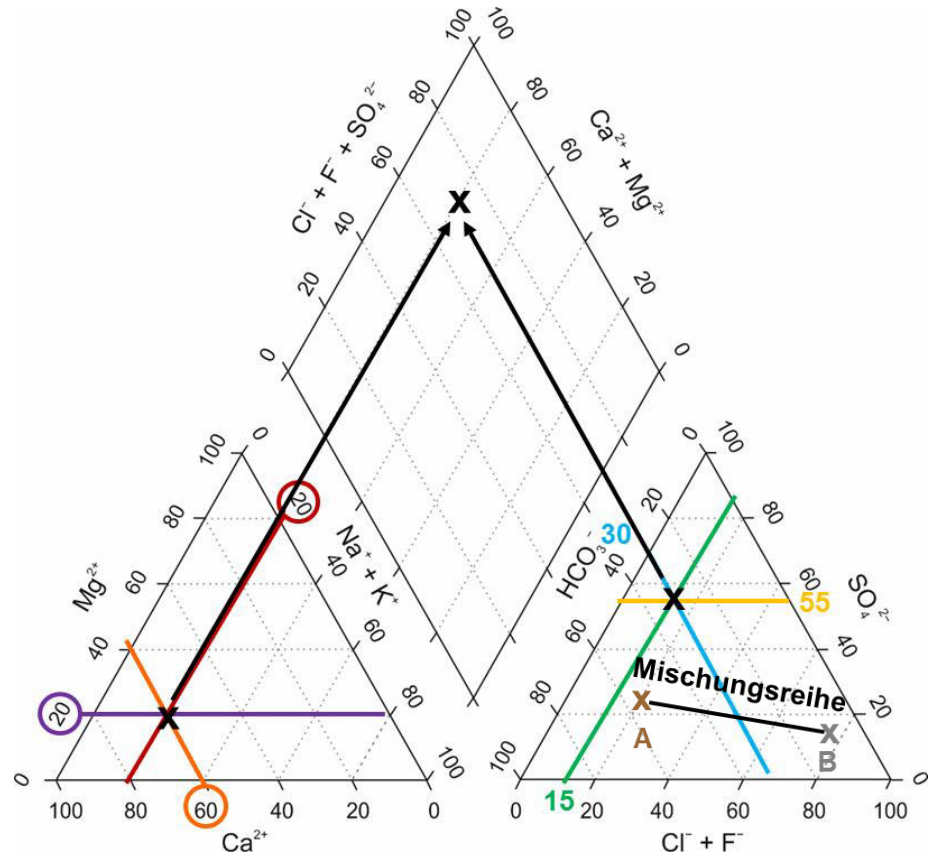


Abb. 4: Eintragung von Datenpunkten in das Piper-Diagramm und Beispiel für eine Mischungsreihe mit den zwei Endgliedern A und B.

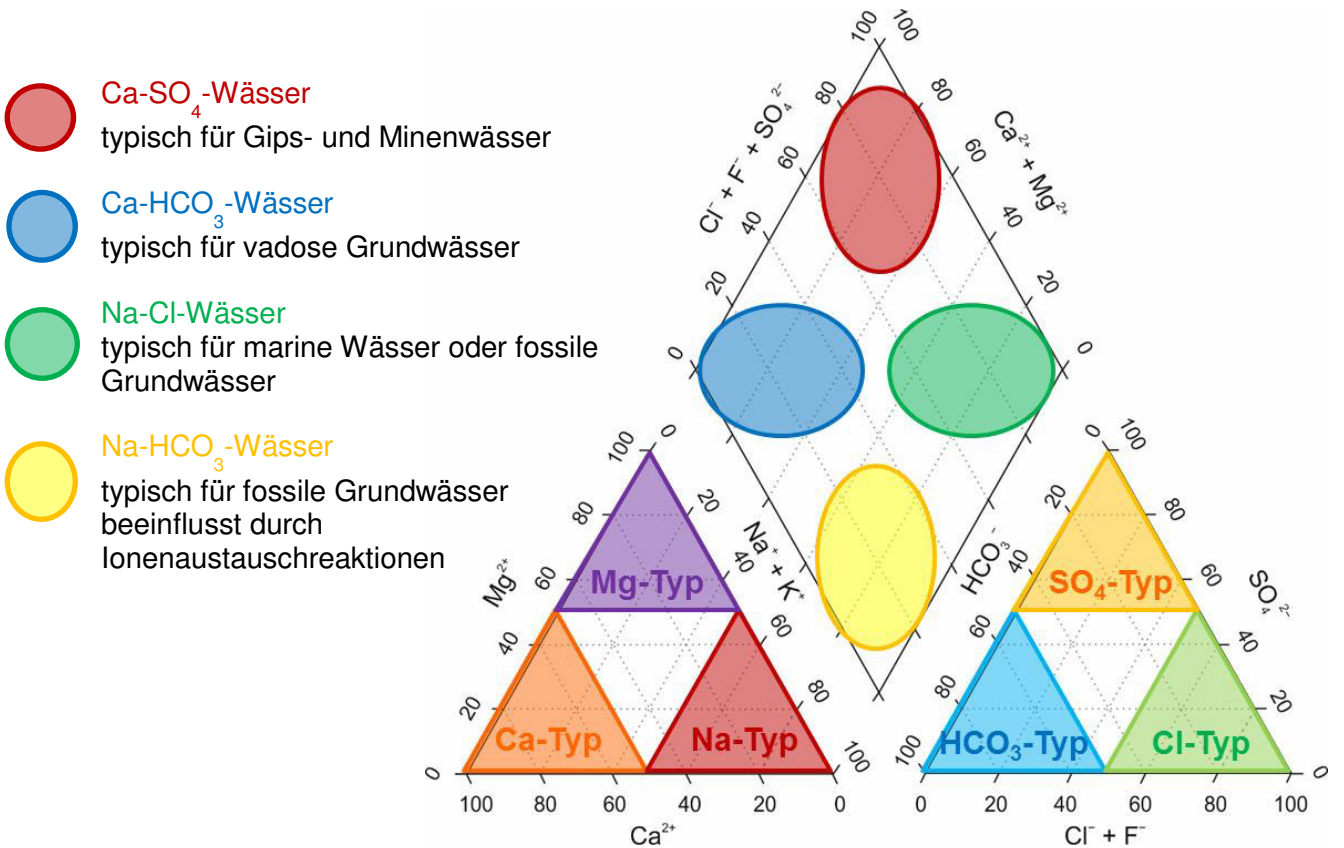


Abb. 5: Klassifizierung von Wassertypen anhand des Piper-Diagramms.



Oft verteilen sich Wasserproben nur in einem bestimmten Bereich des Piper-Diagrammes, so dass die vollständige Projektion des Piper-Diagrammes überflüssig ist bzw. zur besseren Unterscheidung die Darstellung eines Ausschnittes geeigneter ist. Zu diesem Zweck sind hier fokussierte Piper-Diagramme entworfen worden (Abb. 6). Diese sind gut dazu geeignet hydrochemisch ähnliche Wassertypen feiner zu unterscheiden.

Zur digitalen Erstellung von Piper-Diagrammen sind spezielle Programme erforderlich. Solche Programme weisen im Wesentlichen drei Nachteile auf (vgl. Molano 2011, USGS 2015, Simler 2017): Erstens handelt es sich meist um kostenpflichtige Programme. Zweitens kann das Importieren und Anpassen der Daten in ein vorgegebenes Format aufwändig und zeitraubend sein. Drittens können spezifische Nutzeranforderungen meistens nicht umgesetzt werden. Vermutlich würde das Piper-Diagramm in der Literatur häufiger genutzt werden, wenn diese Nachteile beseitigt werden könnten.

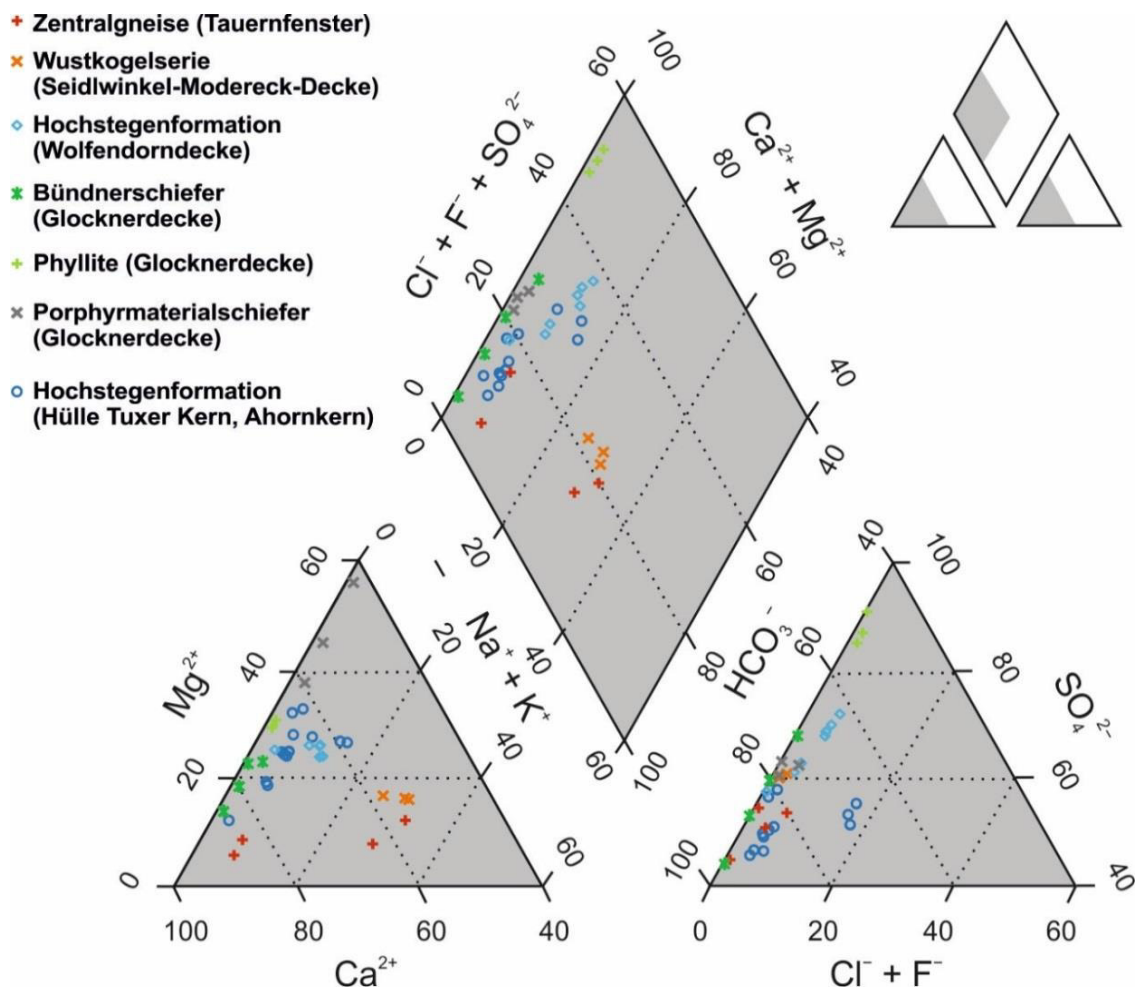


Abb. 6: Fokussiertes Piper-Diagrammes zur Unterscheidung von Ca-HCO<sub>3</sub>-Wässern (Schäffer et al. 2014).

Um schnell und unkompliziert Piper-Diagramme herzustellen, wurden die bereits erwähnten Excel-Tabellen programmiert, die nach Eingabe der hydrochemischen Kennwerte automatisch Piper-Diagramme erzeugen. Dazu sind im Hintergrund leere Piper-Diagramme hinterlegt, die mit einem Grafikprogramm gezeichnet wurden. In einer Ebene darüber befindet sich ein kartesisches Koordinatensystem, dessen Achsen und Achsenbeschriftungen in der Excel-Tabelle nicht sichtbar sind. Diese sind zur Veranschaulichung in Abbildung 7 dargestellt.

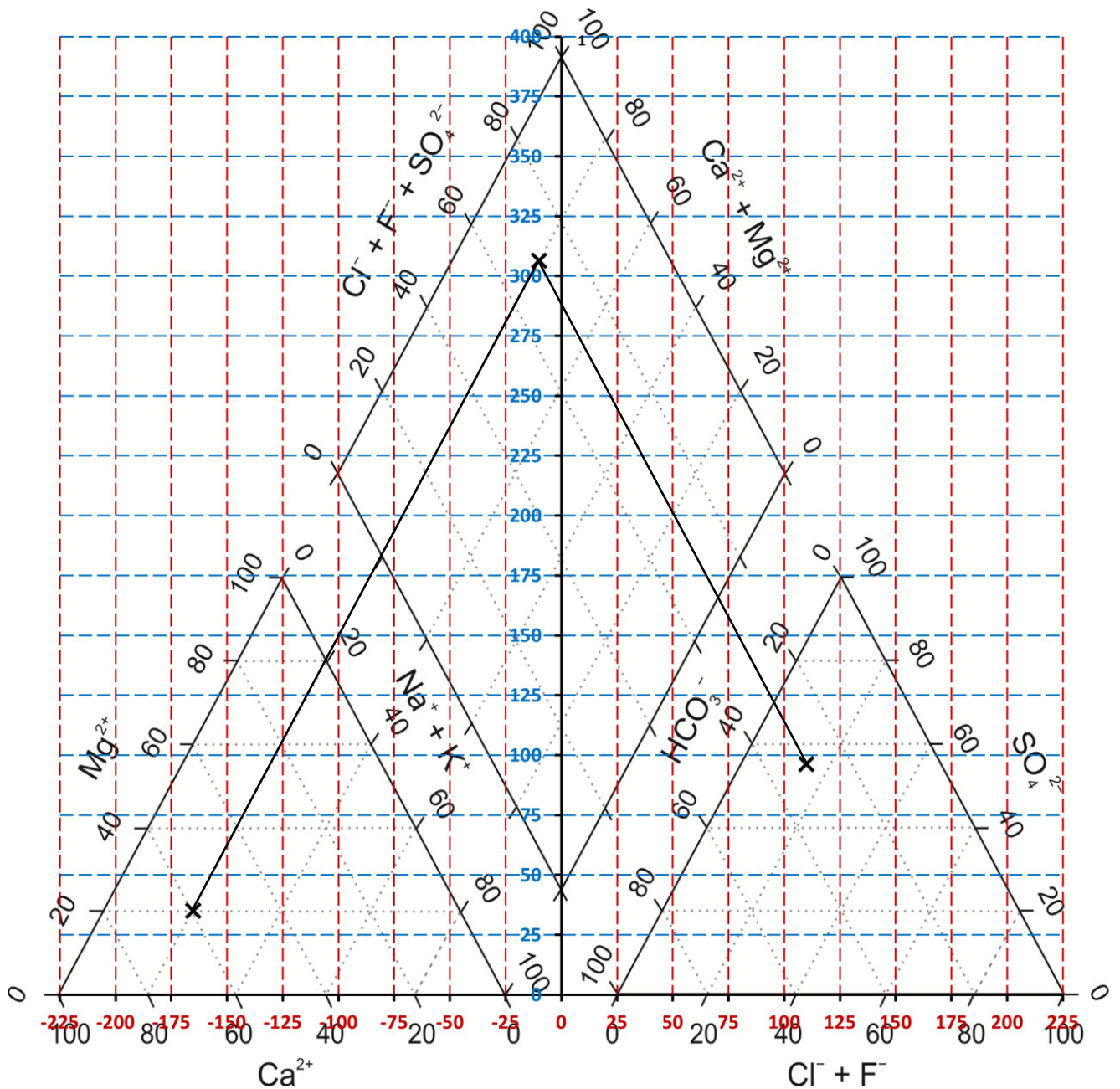


Abb. 7: In der Excel-Tabelle hinterlegtes und nicht sichtbares kartesisches Koordinatensystem (hier in rot und blau) zur Eintragung der ternären Koordinaten in das Piper-Diagramm.

Der Ursprung des Koordinatensystems ist derart gewählt, dass sich dieser am Schnittpunkt der vertikalen Diagonale der Raute mit der horizontalen Achse der ternären Diagramme befindet. Durch die somit gewährleistete Symmetrie wird die Umrechnung der ternären Koordinaten in kartesische Koordinaten vereinfacht (vgl. den komplizierteren Ansatz von Cheng 1988, Ray & Mukherjee 2008). Für die in Abbildung 7 gewählte Einteilung der Abszisse und Ordinate gelten folgende Formeln zur Berechnung der kartesischen Koordinaten der Datenpunkte im Dreieck der Kationen (Index DK), im Dreieck der Anionen (Index DA) und in der Raute (Gl. 2-7):

$$y_{DK} = Z(Mg^{2+}) \cdot m_{DK} = Z(Mg^{2+}) \cdot 1,75 \quad \text{Gl. 2}$$

$$y_{DA} = Z(SO_4^{2-}) \cdot m_{DA} = Z(SO_4^{2-}) \cdot 1,75 \quad \text{Gl. 3}$$

$$x_{DK} = Z(Na^+ + K^+) - Z(Ca^{2+}) - 125 \quad \text{Gl. 4}$$

$$x_{DA} = Z(Cl^- + F^-) - Z(HCO_3^-) + 125 \quad \text{Gl. 5}$$

$$y_{Raute} = \frac{b_{DK} + b_{DA}}{2} = \frac{y_{DK} - 1,75 \cdot x_{DK} + y_{DA} + 1,75 \cdot x_{DA}}{2} \quad \text{Gl. 6}$$

$$x_{Raute} = \frac{y_{Raute} - b_{DK}}{m_{DK}} = \frac{y_{Raute} - y_{DK} + 1,75 \cdot x_{DK}}{1,75} \quad \text{Gl. 7}$$

Abkürzungen Indices: DA – Dreieck der Anionen, DK – Dreieck der Kationen

Für die Dreiecke gilt: Die Zahlenwerte auf der Ordinate entsprechen den Stoffmengenanteilen der Äquivalente von Magnesium bzw. Sulfat multipliziert mit Steigung der Geraden, hier mit dem Wert 1,75 (Gl. 2 und 3). Geometrisch betrachtet ist die Steigung einfach die Höhe des Dreieckes (hier 175) dividiert mit der halben Länge der Grundlinie (hier 100). Die Steigung kann auch aus zwei Punkten, die sich auf der Geraden selbst oder einer parallelen Geraden befinden, berechnet werden, zum Beispiel  $P_1(25|0)$  und  $P_2(125|175)$ . Die Zahlenwerte auf der Abszisse sind die Differenz der Stoffmengenanteile der Äquivalente von Natrium plus Kalium und Calcium bzw. Chlorid plus Fluorid und Hydrogencarbonat addiert mit der halben Länge der Grundlinie (hier -125 bzw. 125) (Gl. 4 und 5). Für die Raute gilt: Die Koordinaten der Ordinate sind die Mittelwert der Achsenabschnitte beider Geraden (Gl. 6). Zur Berechnung der Koordinaten der Abszisse kann die jeweilige y-Koordinate in eine der beiden Geradengleichungen eingesetzt werden, hier die Gerade des Dreieckes der Kationen (Gl. 7).

### *Standardisiertes Schoeller-Diagramm*

Das Schoeller-Diagramm (Schoeller 1938, S. 276) ist eine Erfindung des französischen Ingenieurgeologen Henri Schoeller. Es ist ein Sammeldiagramm, wobei es erfahrungsgemäß bei einer Darstellung von mehr als zehn Analyseergebnissen unübersichtlich wird.

Im Schoeller-Diagramm werden Konzentrationen beliebiger Spezies auf einer vertikalen, logarithmischen Skala dargestellt (Abb. 8). Die logarithmische Auftragung erlaubt die Darstellung eines breiten Konzentrationsspektrums. Die hier favorisierte Version des Schoeller-Diagrammes stellt von links nach rechts die gesamte Äquivalentkonzentration, die Massenkonzentrationen von Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Chlorid, Sulfat, Hydrogencarbonat und Nitrat sowie der gesamte Lösungsgehalt dar. Je nach Bedarf können diese Spezies durch andere Komponenten wie Carbonatkonzentration, Summen der Alkali- oder Erdalkalimetalle, Eisenkonzentration usw. ergänzt oder ausgetauscht werden (Abb. 12, Abschnitt 3.4). In anderen Versionen sind statt Massenkonzentrationen die Stoffmengenkonzentrationen oder Äquivalentkonzentrationen aufgetragen (zum Beispiel Scharpff 1972, S. 173).

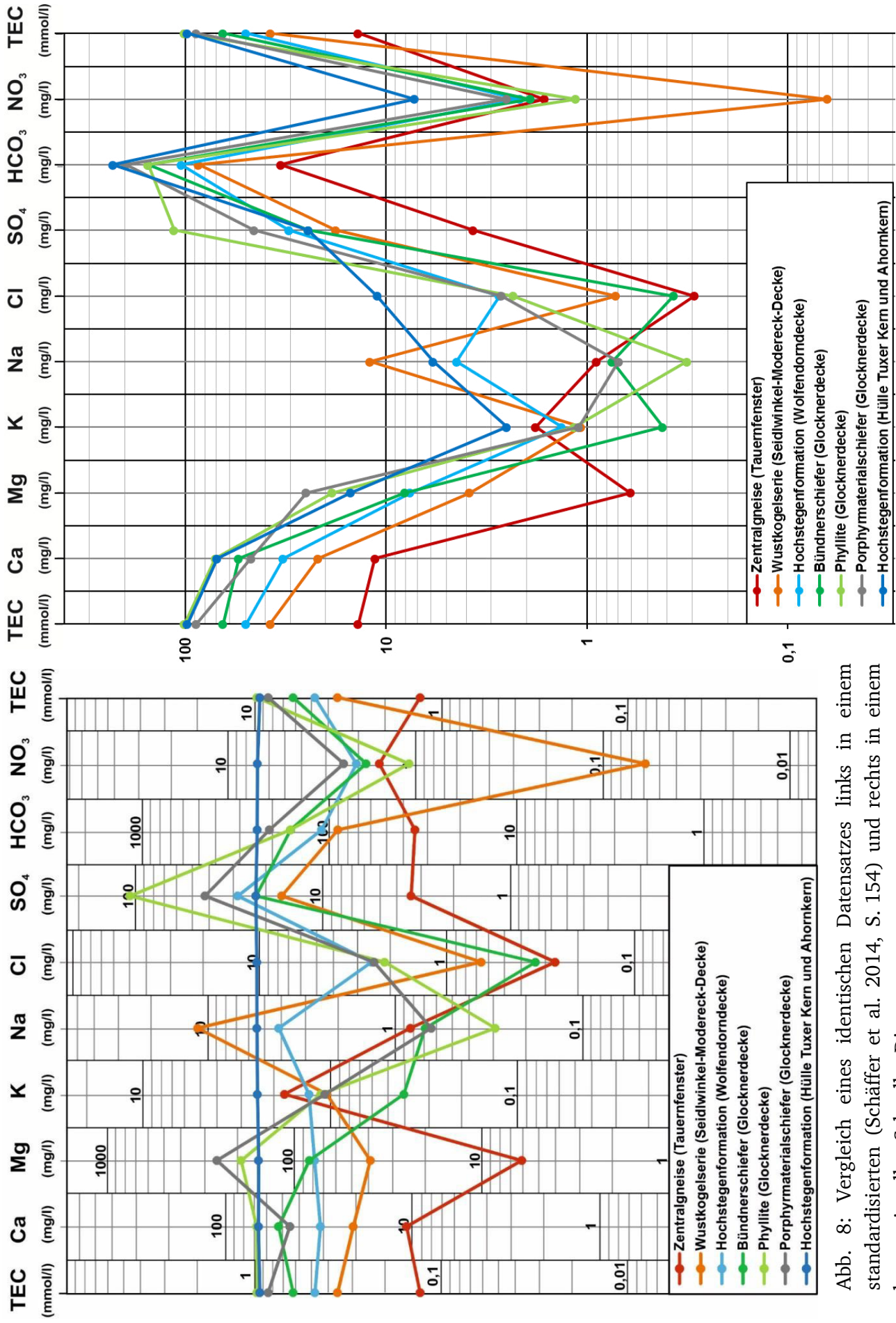


Abb. 8: Vergleich eines identischen Datensatzes links in einem standardisierten (Schäffer et al. 2014, S. 154) und rechts in einem konventionellen Schoeller-Diagramm.

---

Hydrochemische Gemeinsamkeiten und Unterschiede können für die einzelnen Ionen verschiedener Wasserproben festgestellt werden, indem die Punkte mit Geraden verbunden werden. Es entsteht eine hydrochemische Signatur, die für jede Wasserprobe charakteristisch ist. Wasserproben gleicher Genese oder identischer Aquifere zeigen annähernd deckungsgleiche Signaturen. Parallele oder subparallele Signaturen sind ein Indiz für eine hydrochemische Verwandtschaft, zum Beispiel aufgrund von Verdünnung.

Die Aussagekraft des Schoeller-Diagrammes steigert sich durch hier entwickelte Anpassung auf eine Wasserprobe erheblich (Abb. 8). Im standardisierten Schoeller-Diagramm werden die einzelnen Konzentrationsachsen derart verschoben, dass die Signatur der normenden Probe eine Gerade bildet, wodurch der Vergleich anderer Wasserproben zur Standard-Probe deutlich einfacher ist (Schäffer et al. 2014).

Bestünde die oben beschriebene Problematik der aufwändigen Erzeugung von Abbildungen nicht, würde das Schoeller-Diagramm in der Literatur sicherlich häufiger verwendet werden. Da kein Programm bekannt ist, das standardisierte Schoeller-Diagramme erzeugen kann, musste auch hier eine eigene Lösung geschaffen werden. In der Excel-Tabelle „Hydrochemische Kennwerte“ sind auf dem Blatt „Schoeller“ mehrere Schoeller-Diagramme programmiert, die Excel nach der Eingabe der hydrochemischen Kennwerte automatisch erzeugt. Dazu sind im Hintergrund leere Schoeller-Diagramme hinterlegt, die mit einem Grafikprogramm gezeichnet wurden. In einer Ebene darüber befinden sich angepasste Diagramme mit logarithmisch eingeteilter Ordinate, deren Achsen und Achsenbeschriftungen in der Excel-Tabelle nicht sichtbar sind.

Zur Darstellung eines normalisierten Schoeller-Diagrammes kann jede Achse durch die manuelle Eingabe eines Faktors verschoben werden. Sobald dieser Vorgang abgeschlossen ist, muss mit einem Grafikprogramm die Vorlage in der Ebene im Hintergrund umgezeichnet werden. Dieser Bearbeitungsschritt ist mühsam, allerdings lohnt sich dieser Aufwand zur Erzeugung standardisierter Schoeller-Diagramme.

### *Stiff-Diagramm*

Das Stiff-Diagramm, benannt nach dem US-amerikanischen Ingenieur Henry A. Stiff, ist in seiner ursprünglichen Version ein Einzeldiagramm, in dem die Äquivalentkonzentrationen ausgewählter Ionen dargestellt werden. Die horizontale Achse wird geteilt und zeigt beidseitig ab Null ansteigende Äquivalentkonzentrationen an. Im linken Feld werden Kationen, im rechten Feld Anionen übereinander angeordnet. Im Original von Stiff (1951) waren dies von oben nach unten Natrium, Calcium, Magnesium und Eisen sowie Chlorid, Hydrogencarbonat, Sulfat und Carbonat. Häufig wird allerdings auf die Darstellung von Eisen und Carbonat verzichtet.

Nach der Auftragung der Konzentrationen, werden die einzelnen Punkte zu einem Polygon verbunden (Abb. 9). Dadurch entstehen in Abhängigkeit der Konzentrationen der ausgewählten Ionen bestimmte Formen. Eine ähnliche hydrochemische Zusammensetzung äußert sich in ähnlichen Mustern der Polygone. Zum Beispiel weisen Calcium-Hydrogencarbonat-Wässer die Form einer Raute oder Natrium-Chlorid-Wässer die Form eines Pilzes auf (Abb. 9).



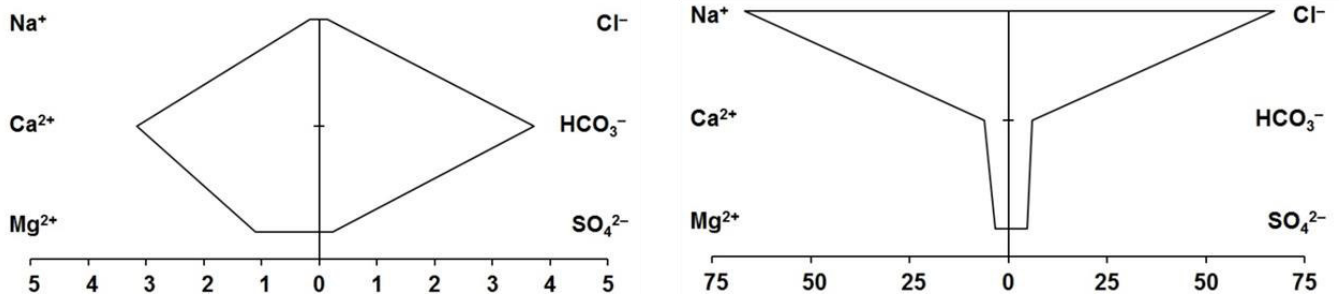


Abb. 9: Beispiele für typische Polygone im Stiff-Diagramm: links Raute eines Calcium-Hydrogencarbonat-Wassers, rechts Pilzform eines Natrium-Chlorid-Wassers.

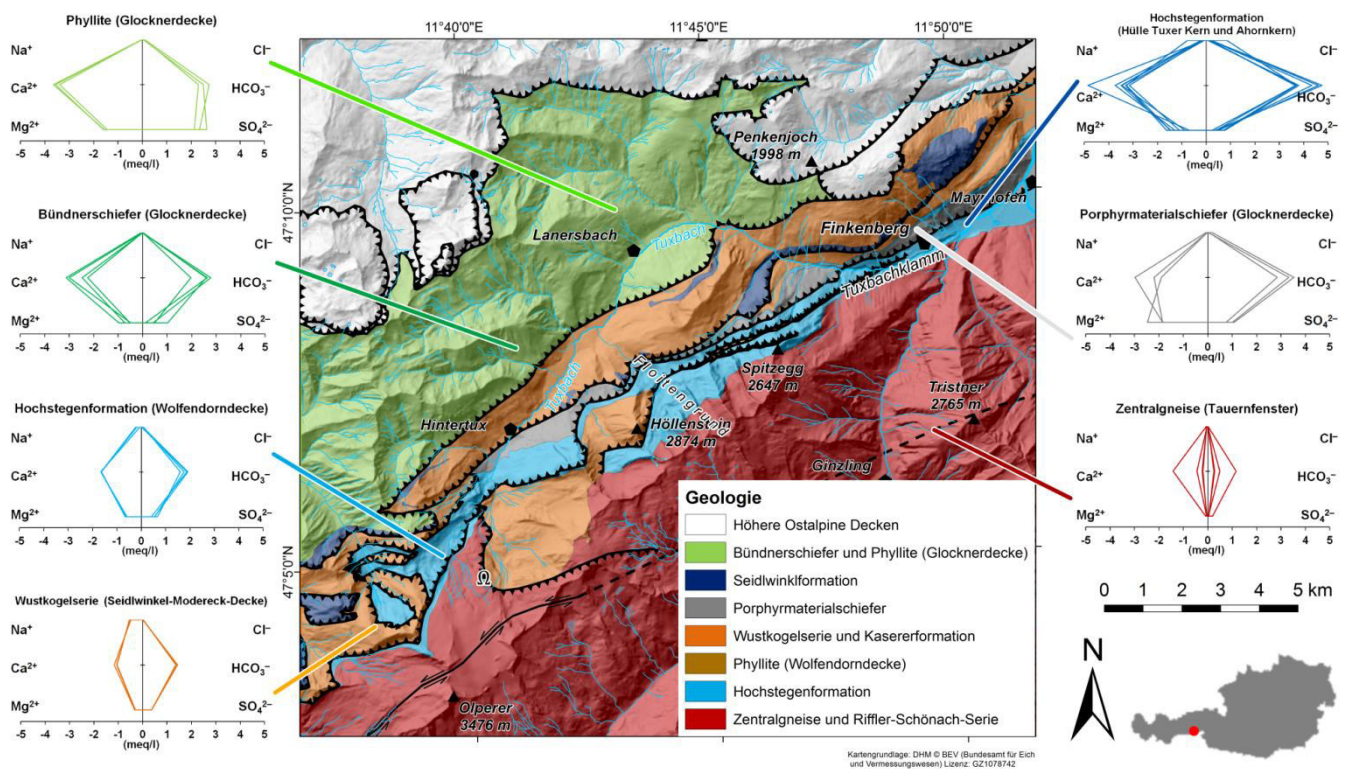


Abb. 10: Stiff-Diagramme in Kombination mit einer vereinfachten geologischen Übersichtskarte des Tuxer Tales (Schäffer et al. 2014).

Stiff-Diagramme vereinfachen den Vergleich der hydrochemischen Zusammensetzung und sind besonders gut geeignet, um zeitliche oder räumliche Unterschiede der Wasserchemie zu veranschaulichen. Farblich ausgefüllte Stiff-Diagramme sind plakativ und daher nützlich zur Darstellung hydrochemischer Sachverhalte auf Karten oder Profilen (Abb. 10).

Eine hier eingesetzte und in dieser Form neue Variante ist die Nutzung des Stiff-Diagrammes als Sammeldiagramm (Abb. 10). Die Polygone mehrerer Wasserproben, in diesem Beispiel aus der jeweils gleichen strukturgeologischen Einheit, sind in einem Diagramm zusammengefasst. Eine Ausfüllung der Polygonfläche ist bei solchen Multi-Stiff-Diagrammen nicht sinnvoll.

---

### 3.3 Thermalwassergenese

Mit Hilfe der erwähnten Diagramme sind hydrothermale Vorkommen klassifiziert und beschrieben worden. Der Westen Jordaniens ist aufgrund der tektonischen Grenze zwischen Eurasischer und Arabischer Platte im Jordangraben reich an Thermalquellen. Die hervorragenden Aufschlussverhältnisse begünstigten dort die Erprobung von Untersuchungsmethoden. Daher ist zunächst in Jordanien eine landesweite Studie aller bekannten Thermalquellen durchgeführt worden (Anhang A). Die einzelnen Quellen unterscheiden sich hinsichtlich Wassertemperatur, gesamtem Lösungsgehalt und der hydrochemischen Zusammensetzung und können zu vier Gruppen mit homogenen Eigenschaften zusammengefasst werden. Es ist daher möglich, vier Thermalwasserprovinzen zu diskriminieren. Innerhalb der Gruppen stammen die Wässer aus einem identischen Reservoir und weisen eine vergleichbare Genese auf (Anhang A). Die in Jordanien erfolgreich angesetzten Methoden wurden verbessert und in weiteren Forschungsprojekten in Deutschland und Österreich eingesetzt.

Die Thermalwassergenese in Hessen ist seit Jahrzehnten Gegenstand der Forschung und bis heute teils kontroverser Diskussionen. Flächendeckende Gebiete negativer jährlicher Wasserbilanzen treten im Ried und im Rheingau entlang des Rheins sowie im Stadtgebiet Frankfurts auf (HLUG 2013). Lokal sind negative Wasserbilanzen außerdem nördlich Bad Nauheims, östlich Limburgs und in der Region um Wabern vorhanden (Abb. 11). In den restlichen Landesteilen kommt es im Jahresmittel zur Grundwasserneubildung. Voraussetzung zur Entstehung von Thermalwasser ist, dass in hydraulisch verbundenen Aquiferen das vadose Grundwasser mehrere 100 m tief in den Untergrund infiltrieren kann, um auf über 20 °C erwärmt zu werden. Auf diesem Fließweg werden Minerale gelöst, so dass es sich bei den meisten Thermalwässern um Mineralwässer, in einigen Fällen auch um Solen, handelt.

Ein Indikator für diesen Prozess ist das Hydrogencarbonat-Natriumchlorid-Verhältnis. Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht kontrolliert die im Wasser gelöste Menge an Hydrogencarbonat. Da die meisten Sedimentgesteine Carbonat beinhalten, ist typischerweise Calcium das dominierende Kation und Hydrogencarbonat das dominierende Anion in oberflächennahem Grundwasser. Zwar ist die Löslichkeit von Salzen um Größenordnungen höher als von Calciumcarbonat – bei 20 °C in reinem Wasser 358 g/L NaCl und 0,014 g/L CaCO<sub>3</sub> – doch Salze sind in der Regel in oberflächennahen Grundwasserleitern aufgrund ihrer guten Löslichkeit bereits ausgewaschen worden. Erst bei steigenden Konzentrationen durch längere und/oder tiefere Zirkulationswege können Natrium und Chlorid Calcium und Hydrogencarbonat als dominierende Ionen ablösen. Außerdem werden in Gebieten negativer Wasserbilanz tendenziell niedrigere Hydrogencarbonat-Natriumchlorid-Verhältnisse erreicht (Abb. 11). Geringe Grundwasserneubildungsraten begünstigen den Aufstieg von Mineralwässern aus tieferen Grundwasserleitern. Jedenfalls sind die erhöhten Vorkommen von Mineralwasserquellen im Mainzer Becken, im Raum Frankfurt und in Bad Nauheim auffälligen (Abb. 11).

Die besonders geringen HCO<sub>3</sub>/NaCl-Verhältnisse in Nord- und Osthessen sind auf die Evaporite im Zechstein zurückzuführen. Unstrittig ist, dass sich in der Region um Fulda Solen im Zechstein bilden und dann begünstigt durch verkarstete Bereiche im Zechstein dem hydraulischen Druck entsprechend Richtung Südwesten migrieren, etwa dem Verlauf des Kinzigtals folgend (zum Beispiel Beyschlag 1905, Hölting 1981, Reul 1989). Diese Sole tritt unter anderem in Bad Soden-Salmünster und in Bad Orb durch Kohlendioxid-Gaslift aus. Den Ursprung des Kohlendioxids vermutet Beyschlag (1905, S. 4) in den vulkanischen Aktivitäten des Vogelsberges, Reul (1989, S. 19) hingegen aus Tiefenwässern, mit denen sich die Sole am Salzhang bei Fulda vermischen soll. Da bislang keine Bohrung den Zechstein



unterhalb der Vulkanite des Vogelsberges erreicht hat, ist heute noch ungeklärt, woher das Kohlendioxid stammt und ob diese Sole in westlicher Fließrichtung den Vogelsberg passiert. Zumindest hat eine 500 m tiefe Bohrung in Bösgesäß zwischen Bierstein und Gedern bis in die Solling-Formation keine Sole angetroffen (Reul 1989, S. 20). Gleiches gilt für die Zechsteinsolen Nordhessens. Möglicherweise fließen diese im Zechstein oder Rotliegend in südlicher Richtung unterhalb des Vogelsberges hindurch bis in die Wetterau (Abb. 11).

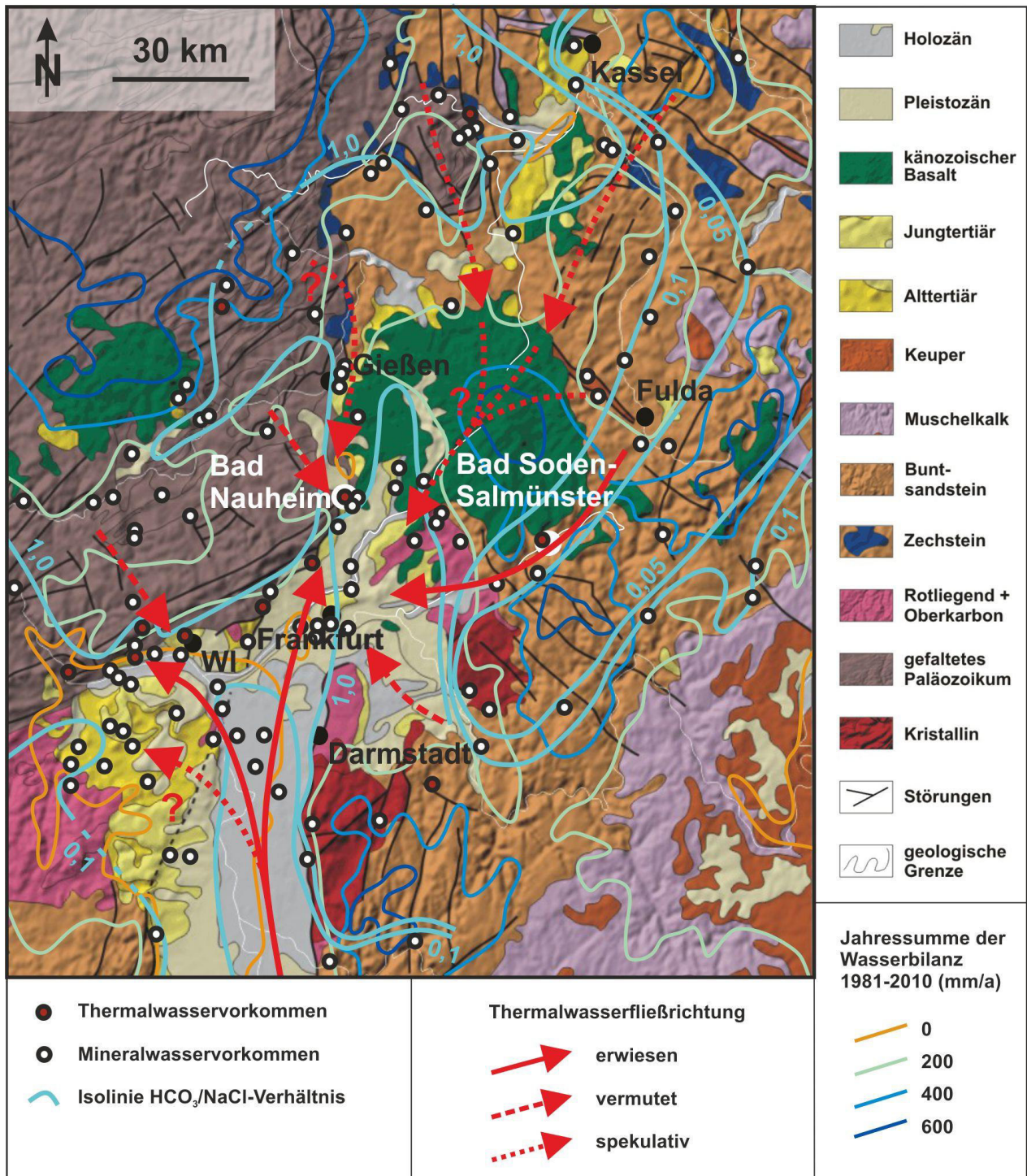


Abb. 11: Mineral- und Thermalwässer Hessens (vereinfachte geologische Kartengrundlage aus Röhr 2006; Position von Mineralquellen und  $\text{HCO}_3^-/\text{NaCl}$ -Isolinien aus Hölting 1977, S. 213; Wasserbilanz aus HLOG 2013).



---

Die Genese der am Taunussüdrand zwischen Assmannshausen bei Rüdesheim und Bad Nauheim austretenden Thermalwässer ist komplizierter, da es sich aus mindestens zwei Komponenten zusammensetzt, wie bereits die Altvorderen vermuteten. Zum Beispiel vertraten Lepsius (1900) und Michels (1926) die Ansicht, dass aufgrund der vergleichsweise geringen Dichte an Oberflächengewässern bedeutende Niederschlagsmengen in das Rheinische Schiefergebirge infiltrieren, dann entlang Südsüdost-Nordnordwest streichender, orthogonal zur Taunussüdrandstörung angelegter Störungen die Taunussüdrandstörung selbst erreichen und dann mit kohlendioxidhaltigen Gasen in Kontakt kommen. Um die Quellwassertemperaturen zu erklären, wurde schon damals eine Zirkulationstiefe von 1.300 m postuliert (Lepsius 1900, S. 33/34). An die Oberfläche gelangt das Thermalwasser durch Gaslift, hauptsächlich bedingt durch Kohlendioxid, untergeordnet auch durch Stickstoff und Sauerstoff. Die erstmalige Beschreibung und korrekte Interpretation des Gasliftmechanismus geht vermutlich auf keinen geringeren als Robert Wilhelm Bunsen zurück, der zum Bad Nauheimer Sprudel V schrieb (Bunsen 1841, S. 364):

*„Man kann daher mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, dass das Gas in der Tiefe des Bohrloches völlig im Wasser aufgelöst ist, und erst beim Aufsteigen desselben frei wird. Ist dies wirklich der Fall, so muss sie als bedeutende Kraft bei der Emportreibung des Wassers mitwirken.“*

Der Effekt des Gasliftes lässt sich mit einer geschüttelten Mineralwasser- oder Champagnerflasche vergleichen, die geöffnet wird. Das unter Druck stehende und in der Sole gelöste Kohlendioxid expandiert und entgast. Die Gasblasen verringern die Fluidichte und treiben es gegen die Schwerkraft nach oben. Die fortwährende Druckentlastung beim Aufstieg bedingt ein weiteres Ausperlen des Kohlendioxids. Der Gaslift ist ein sich selbst verstärkender Prozess, der – einmal in Gang gesetzt – selbsterhaltend ist, sofern genügend Sole und Gas aus dem Gebirge nachströmt und keine äußere Störung auftritt.

Die alte Vorstellung der Thermalwassergenese am Taunussüdrand erklärt nicht die hohen Salzgehalte der Sole bzw. beinhaltet die Hypothese, dass salzhaltige Gesteinslagen im Rheinischen Schiefergebirge vorhanden sind. Dafür gibt es allerdings keine Belege, denn sämtliche Wässer innerhalb des Rheinischen Schiefergebirges weisen geringe Salinitäten auf (Hölting 1977, S. 214). Außerdem fällt die Wasserbilanz im vorderen Taunus weniger positiv als in benachbarten Mittelgebirgen aus, so dass sich vergleichsweise geringe Grundwasserneubildungsraten ergeben (Abb. 11).

Der zufällige Fund von Gymnospermensporen in der Bad Nauheimer Thermalsole sorgte für Aufsehen (Ott & Dombrowski 1959) und führte zu Beginn der 60er Jahre zu einem Aufleben der Debatte um die Thermalwassergenese. Damals waren solche Fossilien aus den Evaporiten des Zechsteins bekannt (Leschik 1956), so dass eine Herkunft der Sole aus Osthessen geschlussfolgert wurde (Dombrowski 1960). In seinem Standardwerk über die Mineral- und Thermalwässer Mitteleuropas versucht Carlé (1975, S. 205-213, 566), sämtliche Beobachtungen in Einklang zu bringen und vertritt die Ansicht, dass das Thermalwasser hauptsächlich durch Niederschlag über den Taunus gespeist wird, eine Solekomponente entweder aus dem Zechstein Osthessens oder dem Miozän des Oberrheingrabens enthält sowie dass das Kohlendioxid juvenilen Ursprungs ist und aus der vulkanischen Aktivität des Vogelsberges stammt. Hinsichtlich des Ursprungs des Kohlendioxids ist einerseits ein Zusammenhang zum Vogelsberg naheliegend, da zahlreiche kohlendioxidhaltige Mineralwasserquellen an der Grenze zu den Vulkaniten um den Vogelsberg existieren. Andererseits bedarf es für die Thermalwässer im westlichen Bereich der Taunussüdrandstörung einer anderen Herkunft des Kohlendioxids (Abb. 11).

---

Hölting (1977, S. 218) fand den Nachweis der Gymnospermen in Bad Nauheim keinen stichhaltigen Beweis für eine hydraulische Verbindung nach Osthessen, da diese Fossilien auch im unteren Zechstein in Büdingen und sekundär in tertiären Schichten bei Gießen nachgewiesen worden waren. Vielmehr wurde aus hydrochemischen Überlegungen eine Herkunft der Sole aus dem Oberrheingraben begründet. Unstrittig ist, dass Solen in den tiefen Aquiferen des Oberrheingrabens existieren. Die Salzfracht ist geringer als bei den Zechsteinsolen und kommt durch eingeschlossenes Meerwasser aus der letzten Transgression oder der Lösung vereinzelter tertiärer Salzlagen, zum Beispiel bei Worms, zustande (Hölting 1977, S. 215). Diese Solen migrieren entsprechend des topographisch vorgegebenen Gradienten und unter Ausnutzung des Nord-Süd angelegten Aufbruches des Oberrheingrabens in nördliche Richtung (Abb. 11). Die von Hölting (1977, S. 217) postulierte Verbreitung weit nach Norden bis nach Dillenburg ist unbegründet. Ab Wiesbaden wird der Solefluss aus dem Oberrheingraben durch das hydraulisch undurchlässigere Rheinische Schiefergebirge aufgehalten und vermutlich Richtung Nordosten bis in die Wetterau und nach Westen bis nach Bingen abgelenkt. Prinzipiell wirken auch der kristalline Odenwald und Spessart als hydrogeologische Barriere. Eine jüngere Arbeit (Loges et al. 2012) bestätigte anhand von  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Werten, Konzentrationen Seltener Erden und  $\delta^{34}\text{S}$ -Daten die traditionelle Vorstellung, dass ein Anteil der Thermalwässer an der Taunussüdrandstörung aus Tiefenwässern des Rheinischen Schiefergebirges besteht.

Zusammenfassend ergibt sich das Bild, dass für das Vorkommen von Thermalquellen drei Faktoren zusammenspielen müssen: erstens hydraulisch wirksame Störungen, die eine Wasserwegsamkeit zum Aufstieg aus tiefen Aquiferen bieten, zweitens eine Quelle für Kohlendioxid, das mittels Gaslift das Thermalwasser an die Oberfläche hebt und drittens eine möglichst geringe Auflast durch Gebirge und vadosem Grundwasser, also geringe Grundwasserneubildungsraten, die dem Gaslift entgegenwirken. Dementsprechend sind Thermalwasserquellen hin Hessen verteilt. Sie kommen ausschließlich an regionalen Störungszonen, häufig in Tallage, vor. Die Temperaturanomalie im Rhein-Main-Gebiet, insbesondere im Stadtgebiet Frankfurts (mündliche Mitteilung Ingo Sass und Kristian Bär, 27.11.2017), ist einer besonderen Situation geschuldet. Thermalwasser strömt aus verschiedenen Landesteilen dieser Region zu und ist daher (artesisch) gespannt. Zugleich bedingt die negative Wasserbilanz eine geringe Grundwasserneubildung und somit geringe Verdünnung und Auflast.

### 3.4 Thermalwasserreservoir im Anthropozän

Thermalwässer erfahren seit Jahrzehnten durch die Aktivitäten des Menschen eine Veränderung ihrer Eigenschaften. Durch Erschließung und Nutzung werden natürliche Systeme anthropogen verändert. Dies soll an drei Beispielen in Jordanien und Hessen gezeigt werden.

Das Thermalwasserreservoir östlich des Jordangrabens wird aus einer Mischung vadosen und fossilen Grundwassers gespeist (Anhang C). Beide Komponenten unterscheiden sich in ihrer Isotopenzusammensetzung bedingt durch den Altersunterschied und somit den klimatischen Bedingungen zum Bildungszeitpunkt. Das fossile Grundwasser weist im Vergleich zur derzeitigen meteorischen Wasserlinie deutlich veränderte  $\delta^2\text{H}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auf, zurückzuführen auf Evaporation (IAEA 1983, S. 52-54). Im Vergleich zu einer Studie von Salameh und Rimawi (1984) verringerte sich der Deuteriumüberschuss im Thermalwasser östlich des Toten Meeres in 30 Jahren um 1,5 bis 3,0 ‰ (Anhang C). Dies ist ein Indiz für die Zunahme des Anteils fossilen Grundwassers (IAEA 1981, S. 226), was auf die intensive Förderung von Grundwasser und somit die Verringerung des vadosen Grundwasseranteils zurückzuführen ist.

In Bad Soden-Salmünster ist eine anthropogene Veränderung der chemischen Beschaffenheit des Thermalwassers innerhalb von Jahrzehnten nachweisbar (Anhang C). Im standardisierten Schoeller-Diagramm (Abb. 12) sind als Beispiele für Quellen und Brunnen, aus denen einst Thermalwasser gewonnen wurde, Analysen der Barbarossaquelle 1877, der Ottoquelle 1886 und des 47 m tiefen Carl-Roth-Brunnens 1929 dargestellt. Der subparallele Verlauf dieser Signaturen belegt eine nahezu identische Genese. Dieses Thermalwasser ist eine Mischung aus der Thermalsole des Zechsteins, vertreten durch den Fritz-Hamm Sprudel und den König-Heinrich-Sprudel, und dem vadosen Grundwasser aus dem Buntsandstein und den tertiären Vulkaniten, zum Beispiel repräsentiert durch die Rolandquelle und die Fassungen des Wasserwerkes Huttengrund, 1,5 km nördlich bzw. 2,5 km nordwestlich Bad Sodens. Die Thermalsole steigt Gaslift getrieben aus der Werra-Formation (z1) durch den Zechstein und Buntsandstein auf und wird zunehmend durch oberflächennahes Grundwasser verdünnt.

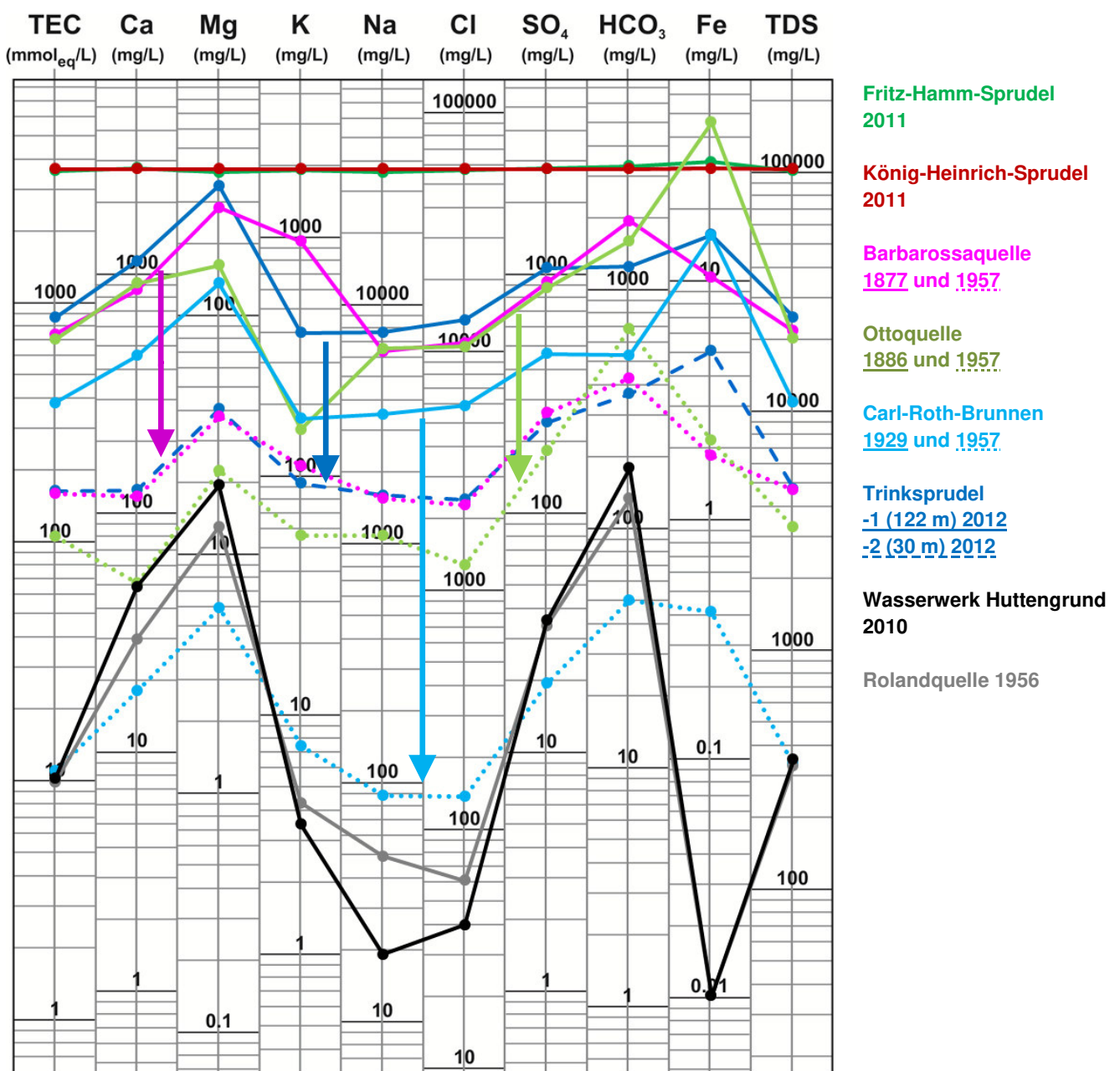


Abb. 12: Auf König-Heinrich-Sprudel standardisiertes Schoeller-Diagramm von Wasserproben aus Bad Soden-Salmünster (verändert Anhang C).

Durch das Abteufen des 406 m tiefen Pacificus-Sprudels 1906/07 und den 539 m tiefen König-Heinrich-Sprudel 1927 wurde ein direkter Aufstiegsweg für die Thermalsole geschaffen, wodurch das natürliche Aufstiegsystem lokal größtenteils zum Erliegen kam. In der Folge ging der Thermalwasseranteil in den Quellen und flacheren Brunnen zurück, wie Analysen der Barbarossaquelle, der Ottoquelle und des Carl-Roth-Brunnens aus dem Jahre 1957 belegen (Abb. 12). In den Quellen verringerte sich die Konzentration etwa gleichmäßig um fast eine Größenordnung, im Carl-Roth-Brunnen sogar um anderthalb Größenordnungen. Die Tiefenabhängigkeit des Lösungsgehaltes wird auch am 1970/71 angefertigten Trinksprudel, einer Doppelbohrung im Abstand von vier Metern, deutlich. Die 92 m tiefere Filterstrecke im Trinksprudel-1 bewirkt eine im Vergleich zum Trinksprudel-2 fast um eine Größenordnung erhöhten Lösungsgehalt (Abb. 12). Es ergibt sich ein Gradient von 18,2 g/L pro 100 m (Anhang C).

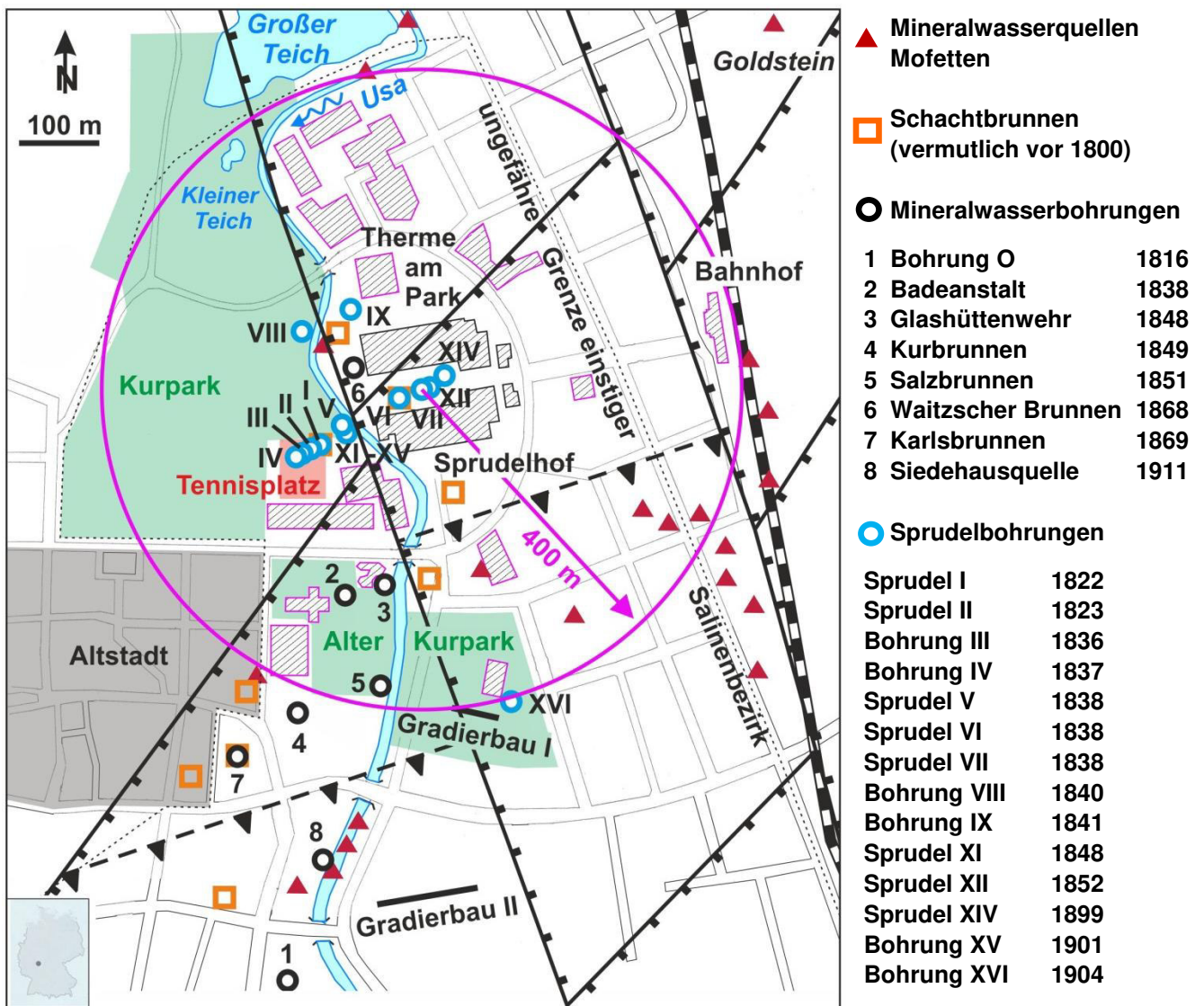


Abb. 13: Thermalwasservorkommen in der Stadtmitte Bad Nauheims (verändert und erweitert aus Anhang B; Daten aus Kümmerle 1976, S. 72/73).

Durch die gute wissenschaftliche Dokumentation der hydrogeologischen Verhältnisse in den vergangenen 180 Jahren können in Bad Nauheim anthropogene Veränderungen detaillierter



rekonstruiert werden (Anhang B). Im Stadtgebiet Bad Nauheims existierten einst zahlreiche Mineralwasserquellen und Mofetten (Abb. 13). Im ehemaligen Salinenbezirk wurden vermutlich noch vor 1800 einige Schachtbrunnen errichtet, um für die Saline konzentriertere und wärmere Sole zu erschließen. Von 1816 bis 1911 wurden zahlreiche Mineralwasser- und Sprudelbohrungen abgeteuft, die das Thermalsoleaufstiegssystem nachhaltig verändert haben.

Sprudel I traf oberflächennah auf kohlendioxidführende Thermalsole (Abb. 14). Der ein Jahr später wesentlich tiefer abgeteuft Sprudel II stieß in zwei Grundwasserstockwerken in den tertiären und quartären Schichten auf Thermalsole, wurde jedoch im devonischen Taunusquarzit nicht fündig. Da die an der Saline beschäftigten Geologen damals das Thermalwasserreservoir im Taunus vermuteten (Abschnitt 3.3), wurden die zwei folgenden Bohrungen III und IV weiter westlich angesetzt. Diese erschlossen zwar auch Thermalwasser, doch der Kohlendioxidgehalt war nicht ausreichend, um das Thermalwasser mittels Gaslift bis an die Geländeoberkante zu heben und frei ausfließen zu lassen. Daher wurde der nächste Versuch weiter östlich unternommen. Sprudel V erschloss erneut in zwei Grundwasserstockwerken kohlendioxidhaltige Thermalsole und erhielt aufgrund des hohen Kohlendioxidanteils auch die Bezeichnung Gasquelle. Neben Sprudel V wurden Jahre später Sprudel XI und XV errichtet. Sprudel XV wurde erstmals im Taunusquarzit fündig.

Der Taunusquarzit gilt allgemein aufgrund der tektonischen Beanspruchung und den aus der Verfaltung resultierenden Klüften als Kluftgrundwasserleiter (Scharpff 1976, S. 115). Anscheinend sind jedoch in Bad Nauheim die Trennflächen durch hydrothermale Kluftfüllungen (Kirnbauer et al. 2012) weitgehend abgedichtet. Das Gebirge ist nur in unmittelbarer Nähe zu der in der älteren Literatur „Haupt- oder Thermalquellenspalte“ genannten Abschiebung (Werveke 1913; vgl. Chelius 1905, S. 83) stark geschert und ermöglicht lokal die Zirkulation von Thermalwasser im Taunusquarzit.

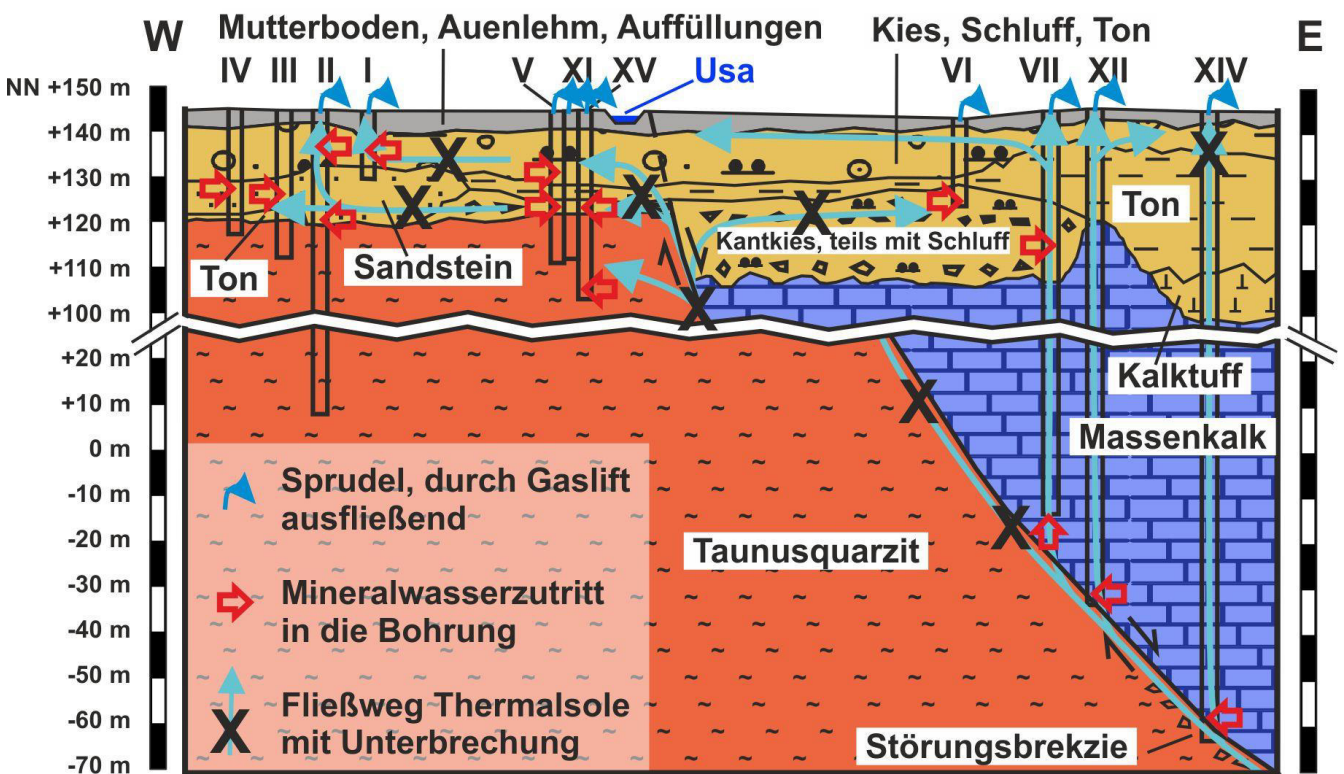


Abb. 14: Hydrogeologischer Prinzipschnitt Sprudelbohrungen I bis XIV (verändert aus Anhang B).

---

Sprudel VI erschloss erstmals Thermalsole östlich der Usa. Sprudel VII und später Sprudel XII und XIV sind weiter östlich wesentlich tiefer bis an die Störungszone, die den devonischen Massenkalk vom Taunusquarzit trennt, abgeteuft worden (Abb. 14). Die weiteren Bohrversuche VIII, IX und XVI (Abb. 13), nördlich und südlich entlang der „Thermalquellenspalte“ gelegen, waren nicht fündig. Dies deutet darauf hin, dass der Thermalwasseraufstieg insbesondere im Kreuzungsbereich der südwest-nordost streichende Abschiebung der Taunussüdrandstörung und der nordnordwest-südsüdost streichenden Abschiebung parallel zum Usatal erfolgt.

Insgesamt ergibt sich folgendes Bild (Schäffer & Sass 2016, S. 308): Die Sprudelbohrungen standen und stehen in hydraulischem Kontakt zueinander und beeinflussten sich gegenseitig (Bode 1847, S. 43; Schreiber 1857; Kümmerle 1976, S. 106/107). Die gesamte Soleausbeute von etwa 23 L/s bei 33,0 °C kann dauerhaft nicht erhöht werden, da neue Bohrungen lediglich eine neue Verbindung ins Reservoir schaffen (Scharpff 1972, S. 45). Die Fassungen der Sprudel VII, XII und XIV wirken als hydraulische Kurzschlüsse, die das natürliche, Gaslift getriebene Soleaufstiegssystem stark verändert haben. Die flacheren Bohrungen lieferten zunehmend kälteres und geringer mineralisiertes Grundwasser, da das Thermalwasser kaum noch die tertiären Schichten erreichte. Folglich sind die flacheren Fassungen schrittweise stillgelegt, aufgegeben und verfüllt worden (Carlé 1975, S. 204).

Im Sprudelhof wird derzeit kohlendioxidhaltige Thermalsole aus Sprudel VII und Sprudel XII gewonnen (Tab. 8, Abschnitt 4.3.1). Sprudel XIV ist seit einigen Jahren abgeschiebert, lässt sich jedoch durch Anpumpen oder durch Eingabe von Trockeneis anregen. Heutzutage tritt die kohlendioxidhaltige Thermalsole aufgrund der Jahrzehnte Alten, korrodierten Fassungen unkontrolliert in die oberen Grundwasserstockwerke ein und vermischt sich dort mit dem oberflächennahen Grundwasser, so dass das natürliche Vermischungssystem zumindest teilweise reaktiviert worden ist, wie anomal hohe Temperaturen und elektrische Leitfähigkeiten im Grundwasser belegen (Abb. 14, Anhang B).

### **3.5 Bestimmung von Reservoirtemperaturen mit Geothermometern**

Geothermometer dienen der Abschätzung von Reservoirtemperaturen. Es wird zwischen geochemischen und hydrochemischen Geothermometern unterschieden. Letztere lassen sich in Wasser- oder Lösungsgeothermometer, Dampf- oder Gasgeothermometer und Isotopengeothermometer unterteilen (Arnórsson & Gunnlaugsson 1985; Arnórsson 2000; BRGM 2004).

Hier werden Lösungsgeothermometer genutzt, um die Reservoirtemperatur des Bad Nauheimer Thermalwassers zu berechnen und somit zu beurteilen, welche Temperaturerhöhungen durch tiefere Bohrungen möglich sein könnten. Alle Lösungsgeothermometer basieren auf dem Ansatz, dass die chemische Zusammensetzung eines Fluides durch die geologischen Verhältnisse im Untergrund geprägt ist und diese somit eine Abschätzung der Reservoirtemperatur erlaubt. Formeln für Lösungsgeothermometer sind empirisch durch Feldversuche ermittelt worden. Da die Ergebnisse über einen großen Temperaturbereich streuen können, ist es empfehlenswert, mehrere Geothermometer anzuwenden und die Ergebnisse kritisch zu prüfen.

Zur Anwendung von Lösungsgeothermometern müssen folgende Voraussetzungen und Randbedingungen erfüllt sein (Michel 1997, S. 245):

- 
- Im Reservoir finden temperaturabhängige Ionenaustausch- oder Lösungsreaktionen statt.
  - Eine ausreichende Mineralmenge ist vorhanden, so dass Ionenaustauschreaktionen ungehindert ablaufen können.
  - Der Kontakt des Fluides mit dem Gebirge ist zeitlich ausreichend damit Ionen bis zur temperaturabhängigen Sättigung gelöst werden.
  - Das thermodynamische Gleichgewicht zwischen fester und fluider Phase wird erreicht.
  - Dieses Gleichgewicht weist eine lange Ein- und Rückstellzeiten auf.
  - Ein rascher Aufstieg des Fluides an die Oberfläche und daher keine wesentliche Verschiebung des Gleichgewichtes.
  - Keine Mischung mit oberflächennahen Grundwässern, daher ist die Anwendung von Geothermometern an Thermalquellen mit zunehmend geringer Schüttung ungenau.

Die meisten Lösungsgeothermometer basieren entweder auf Siliziumoxid und Kieselsäure oder auf Alkali- und Erdalkalimetallen. Siliziumoxid reagiert mit Wasser zu Kieselsäure. Die  $\text{SiO}_2$ -Löslichkeit ist stark temperaturabhängig. Nachteile sind, dass pH-Werte über 9 und Kohlendioxid die Löslichkeit von Siliziumoxid ebenfalls beeinflussen. Formeln für Christobalit, Chalcedon, Quarz oder amorphes  $\text{SiO}_2$  finden sich in Fournier (1977) und Verma (2000).

Eine Übersicht der Kationen-Lösungsgeothermometer ist in Tabelle 3 gegeben. Na/K-Geothermometer basieren auf Kationenaustauschreaktionen in Feldspäten. Vorteile dieser Lösungsgeothermometer sind die Robustheit gegen Verdünnungseffekte und eine langsame Reequilibrierung. Bei geschätzten Reservoirtemperaturen unter  $180\text{ }^\circ\text{C}$  oder bei hohen Calciumkonzentrationen sind diese ungenau. Ein weiterer Nachteil ist, dass Na/K-Geothermometer nur im Bereich neutraler pH-Werte einsetzbar sind. Na/Li-Geothermometer nutzen Kationenaustauschreaktionen zwischen Tonmineralen und Zeolithen und sind in einem großen Temperaturbereich anwendbar. Die Löslichkeit des Lithiums ist stark temperaturabhängig. Na/Li-Geothermometer sind in hoher Gesamtlöslichkeit ungenau und anfällig bei Verdünnungseffekten. K/Mg-Geothermometer verwenden Reaktionen von Kalifeldspäten, Muskovit, Klinochlor und Chalcedon. Diese Geothermometer berücksichtigen die Magnesiumkonzentration, die von verschiedenen Mineralen kontrolliert wird. Im Vergleich zu Na/K-Geothermometern reequilibrieren sich K/Mg-Geothermometer rascher, weswegen diese oft vergleichsweise geringere Temperaturen ausgeben. Li/Mg-Geothermometer basieren auf Kationenaustauschreaktionen von Schichtsilikaten, Amphibolen, Pyroxenen und Glimmern. Li/Mg-Geothermometer sind zur Anwendung in Sedimentbecken geeignet und sind bereits bei geschätzten Reservoirtemperaturen von  $40\text{ }^\circ\text{C}$  einsetzbar. Ungenaue Lithiumanalysen führen zu großen Fehlern. Beim Na/K/Ca-Geothermometer wird durch Hinzunahme einer dritten Komponente versucht, eine größere Genauigkeit zu erzielen. Dieses spezielle Geothermometer ist durch die Einführung einer Magnesiumkorrektur weiter verfeinert worden.

Mit den Kationen-Lösungsgeothermometern (Tab. 3) werden – ausgehend von Analysen der Sprudel VII und XII zwischen Oktober 2011 und Juli 2017 – Reservoirtemperaturen für Bad Nauheim berechnet. Pro Geothermometer ergeben sich daher für jedes Datum zwei Werte, die Ergebnisse für Sprudel VII sind stets Sprudel XII vorangestellt. Im Mai 2016 erhöhte sich die Analysenanzahl, da sich drei Institute an einem Ringversuch beteiligten. Bei einigen Analysen ist die Lithiumkonzentration nicht bestimmt worden. Deswegen liegen für Geothermometer, die Lithium verwenden, eine geringe Anzahl an Ergebnissen vor.

Tab. 3: Formeln ausgewählter Lösungsgeothermometer, der Anwendungsbereich bezieht sich auf die abgeschätzte Reservoirtemperatur.

Art	Formel	Anwendungsbereich (°C)	Zitat
Na/K	$T = \frac{777}{0,70 + \log a(\text{Na}^+/\text{K}^+)} - 273,15$	-	[1] Fournier & Truesdell (1973); aus Arnórsson et al. (1983), S. 572
Na/K	$T = \frac{856}{0,857 + \log a(\text{Na}^+/\text{K}^+)} - 273,15$	100-250	[2] Truesdell (1976); aus Michel (1997), S. 246
Na/K	$T = \frac{1217}{1,438 + \log a(\text{Na}^+/\text{K}^+)} - 273,15$	180-350	[3] Fournier (1979), S. 221
Na/K	$T = \frac{k_1}{k_2 + \log a(\text{Na}^+/\text{K}^+)} - 273,15$	25-250	[4] Arnórsson et al. (1983), S. 567
Na/K	$T = \frac{1390}{1,75 + \log a(\text{Na}^+/\text{K}^+)} - 273,15$	180-350	[5] Giggenbach (1988), S. 2749
Na/K	$T = \frac{1289}{1,615 + \log a(\text{Na}^+/\text{K}^+)} - 273,15$	-	[6] Verma & Santoyo (1997), S. 12
Na/K		0-350	[7] Arnórsson et al. (1998)
	$T = 733,6 - 770,551 \cdot \log a\left(\frac{\text{Na}^+}{\text{K}^+}\right) + 378,189 \cdot \left(\log a\left(\frac{\text{Na}^+}{\text{K}^+}\right)\right)^2 - 95,753 \cdot \left(\log a\left(\frac{\text{Na}^+}{\text{K}^+}\right)\right)^3 + 9,544 \cdot \left(\log a\left(\frac{\text{Na}^+}{\text{K}^+}\right)\right)^4$		
Na/K	$T = \frac{876}{0,8775 + \log a(\text{Na}^+/\text{K}^+)} - 273,15$	-	[8] Santoyo & Diaz-González (2010)
Na/Li	$T = \frac{k_3}{k_4 + \log c(\text{Na}^+/\text{Li}^+)} - 273,15$	0-350 a(Cl <sup>-</sup> ) < 0,3 mol/L mit k <sub>3</sub> =1000 und k <sub>4</sub> =0,38 a(Cl <sup>-</sup> ) > 0,3 mol/L mit k <sub>3</sub> =1195 und k <sub>4</sub> =-0,19	[9] Fouillac & Michard (1981), S. 55
Na/Li	$T = \frac{1590}{0,779 + \log c(\text{Na}^+/\text{Li}^+)} - 273,15$	0-350	[10] Kharaka et al. (1982), S. 588
Na/Li	$T = \frac{k_5}{k_6 + \log c(\text{Na}^+/\text{Li}^+)} - 273,15$	a(Cl <sup>-</sup> ) < 0,3 mol/L mit k <sub>5</sub> =1049 und k <sub>6</sub> =0,44 a(Cl <sup>-</sup> ) > 0,3 mol/L mit k <sub>5</sub> =1267 und k <sub>6</sub> =0,07	[6] Verma & Santoyo (1997), S. 13
K/Mg	$T = \frac{4410}{14 - \log\left(\frac{a^2(\text{K}^+)}{a(\text{Mg}^{2+})}\right)} - 273,15$	0-350	[5] Giggenbach (1988), S. 2749



Tab. 3: Fortsetzung.

Art	Formel	Anwendungsbereich (°C)	Zitat
Li/Mg	$T = \frac{2200}{5,47 + \log \left( \frac{\sqrt{a(Mg^{2+})}}{a(Li^+)} \right)} - 273,15$	30-350	[11] Kharaka & Mariner (1989), S. 99
Na/K/Ca	$T = \frac{1647}{2,24 + \log \frac{c(Na^+)}{c(K^+)} + k_7 \cdot \log \frac{\sqrt{c(Ca^{2+})}}{c(Na^+)}} - 273,15$ $k_7 = \frac{1}{3} \text{ für } \log \frac{\sqrt{c(Ca^{2+})}}{c(Na^+)} < 0$ $k_7 = \frac{1}{3} \text{ für } \log \frac{\sqrt{c(Ca^{2+})}}{c(Na^+)} > 0 \text{ und } T_{Na/K/Ca} > 100 \text{ °C}$ $k_7 = \frac{4}{3} \text{ für } \log \frac{\sqrt{c(Ca^{2+})}}{c(Na^+)} > 0 \text{ und } T_{Na/K/Ca} < 100 \text{ °C}$	0-350 c(X) in mol/L	[1] Fournier & Truesdell (1973), aus Kolesar & Degraff (1978), S. 223
Na/K/Ca Mg-korrigiert	$T = T_{Na/K/Ca} - \Delta T_{Mg}$ $R = \frac{c_{eq}(Mg^{2+})}{c_{eq}(K^+) + c_{eq}(Ca^{2+}) + c_{eq}(Mg^{2+})} \cdot 100$ <p>für <math>R &gt; 50</math> gilt <math>k_8 = T_{H_2O}</math></p>	$\Delta T_{Mg} = 0$ für $T_{Na/K/Ca} < 70 \text{ °C}$ $\Delta T_{Mg} = k_8$ für $T_{Na/K/Ca} > 70 \text{ °C}$ für $k_8 < 0$ gilt $\Delta T_{Mg} = 0$	[12] Fournier & Potter (1979), aus Michel (1997), S. 246/247
<p>für <math>5 &lt; R &lt; 50</math> gilt <math>k_8 = 10,66 - 4,7415 \cdot R + 325,87 \cdot (\log R)^2 - 1,032 \cdot 10^5 \cdot \frac{(\log R)^2}{T_{Na/K/Ca} + 273,15} -</math></p> $1,968 \cdot 10^7 \cdot \frac{(\log R)^2}{(T_{Na/K/Ca} + 273,15)^2} + 1,605 \cdot 10^7 \cdot \frac{(\log R)^3}{(T_{Na/K/Ca} + 273,15)^2}$ <p>für <math>0,5 &lt; R &lt; 5</math> gilt <math>k_8 = -1,03 + 59,971 \cdot \log R + 145,05 \cdot (\log R)^2 - 36711 \cdot \frac{(\log R)^2}{T_{Na/K/Ca} + 273,15} - 1,67 \cdot</math></p> $10^7 \cdot \frac{\log R}{(T_{Na/K/Ca} + 273,15)^2}$ <p>für <math>R &lt; 0,5</math> gilt <math>k_8 = 0</math></p>			

Die berechneten Reservoirtemperaturen befinden sich in einem Bereich von 80 bis 260 °C (Abb. 15). Bei dem Na/K-Geothermometer von Arnórsson et al. (1998) [7] ergibt sich ein Bereich zwischen Minimum und Maximum von 28,4 °C. Bei dem Mg-korrigierten Na/K/Ca-Geothermometer (Fournier & Potter 1979) [12] sind dies 22,6 °C. Bei allen anderen getesteten Geothermometern beträgt der Unterschied zwischen Minimum und Maximum unter 18,5 °C. Die geringste Differenz weist das Na/Li-Geothermometer von Verma und Santoyo (1997) [6] mit 8,7 °C auf. Die Na/Li-Geothermometer von Fouillac und Michard (1981) [9] und Kharaka et al. (1982) [10] liefern im Vergleich zu allen anderen Geothermometern deutlich höhere Temperaturen. Hier bestätigt sich, dass die hohen Lösungsgehalte der Thermalsole zu weniger richtigen Ergebnissen führen.

Zur weiteren Interpretation dieser Vielzahl an Geothermometern, ist es zu Vergleichszwecken notwendig, die berechneten Reservoirtemperaturen ins Verhältnis zu setzen. Als Referenz wurde das Na/K-Geothermometer von Arnórsson et al. (1998) [7] ausgewählt (Abb. 16), da die größte Anzahl Na/K-Geothermometer sind und diese Na/K-Geothermometer im mittleren Temperaturbereich liegt. Es wird deutlich, dass die Geothermometer in drei Gruppen nahezu identischer Ganglinien eingeteilt werden können. Eine Gruppe besteht aus den Na/Li-Geothermometern [6, 9, 10] und dem Li/Mg-Geothermometer [11]. Eine weitere Gruppe bilden einige Na/K-Geothermometer [3, 5, 6], das K/Mg-Geothermometer [5], das Na/K/Ca- [1] und das Mg-korrigierte Na/K/Ca-Geothermometer [12]. Die dritte Gruppe setzt sich aus weiteren fünf Na/K-Geothermometern [1, 2, 4, 7, 8] zusammen. Den Kriterien der Gruppierung liegen die Temperaturbereiche und die relevanten Ionenpaare zugrunde.

Innerhalb eines Geothermometers sind die ermittelten Reservoirtemperaturen ähnlich, abgesehen von erhöhten Werten im Dezember 2012 in Sprudel VII sowie im Januar 2013 und im Juli 2015 in beiden Sprudeln. Diese Werte werden bei der weiteren Diskussion nicht berücksichtigt. Die Datenreihe ist ausreichend lang und abgesichert, um auch ohne diese fraglichen Ergebnisse zu einer gut belegten Interpretation zu gelangen.

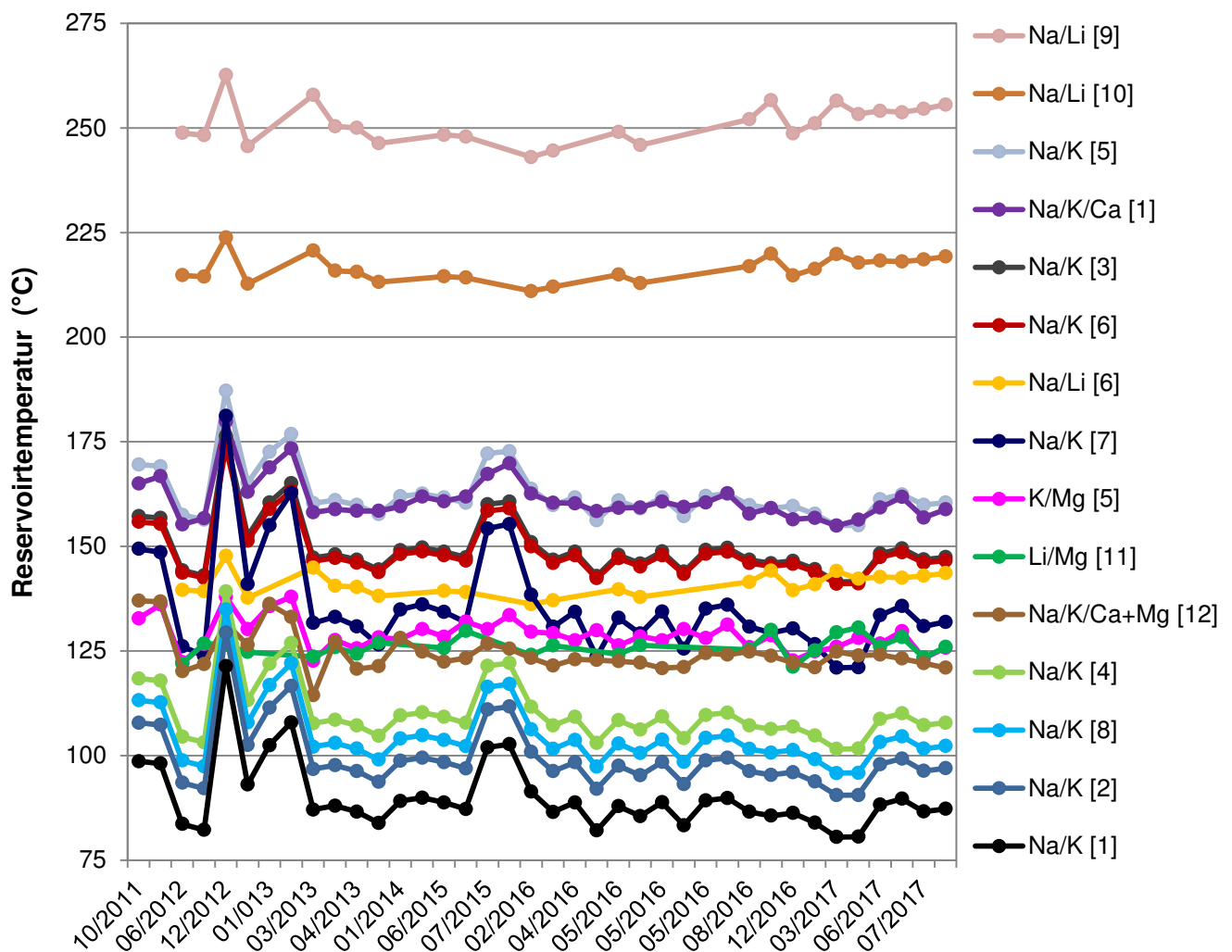


Abb. 15: Mit verschiedenen Kationen-Lösungsgeothermometern ermittelte Reservoirtemperaturen der Thermalsole Bad Nauheims, Zitate in Tabelle 3 oder 4.

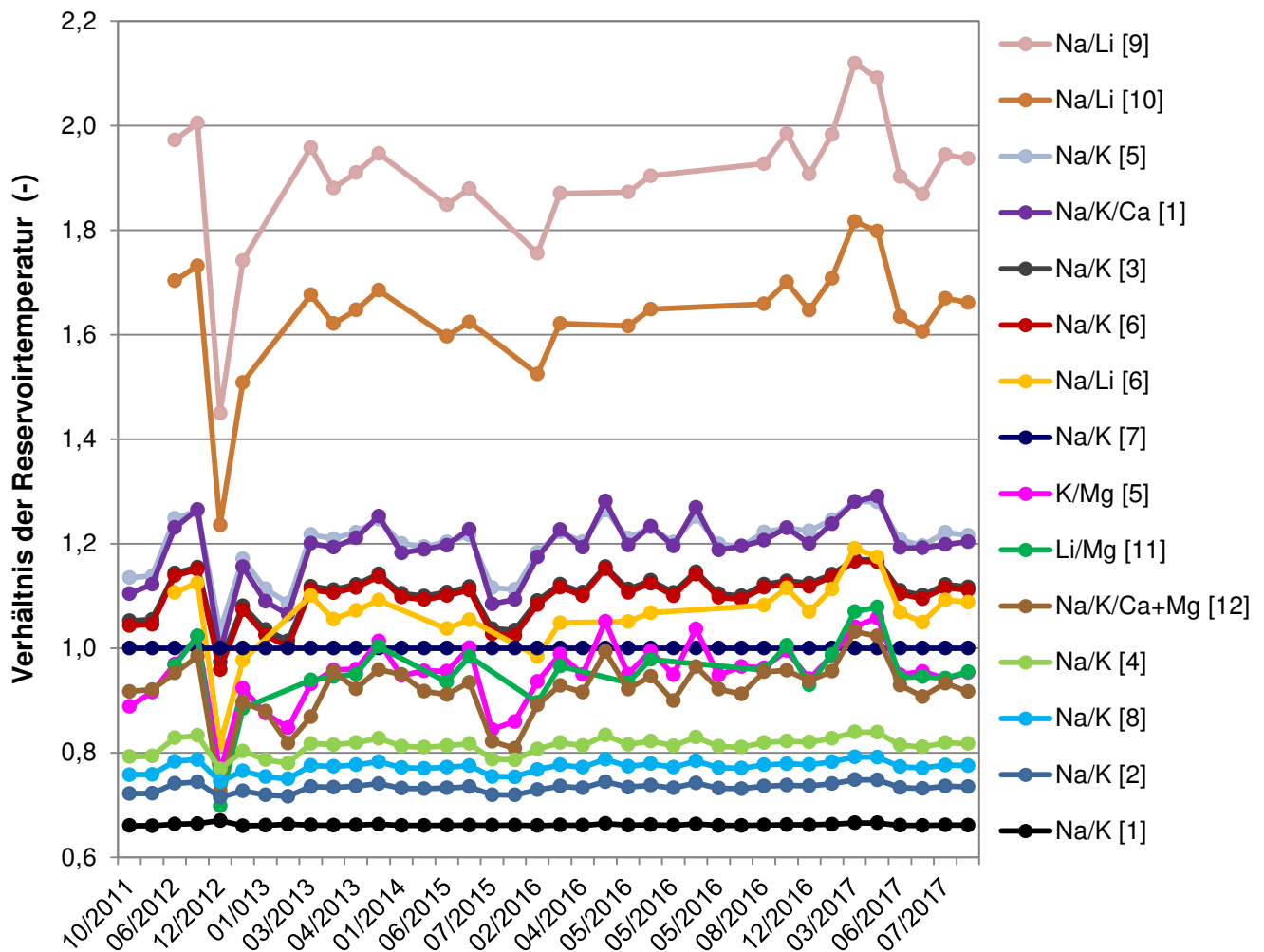


Abb. 16: Reservoirtemperatur relativ zum Na/K-Geothermometer von Arnórsson et al. (1998) [7], Zitate in Tabelle 3 oder 4.

Nun ergeben sich für die Reservoirtemperatur Mittelwerte von 87 bis 161 °C (Abb. 17). Die zugehörigen Standardabweichungen sind nahezu identisch (Tab. 4). Werden die Ergebnisse nach Medianwerten aufsteigend geordnet, ergibt sich die in Abbildung 17 gezeigte Abfolge. Dabei fallen zwei Lücken auf, die eine Differenzierung in drei Gruppen und eine weitere Eingrenzung erlauben.

Die untere Gruppe besteht aus vier Na/K-Geothermometern [1, 2, 4, 8], die obere Gruppe aus einem Na/K- und dem Na/K/Ca-Geothermometer [1, 5]. Die Mittelwerte der mittleren Gruppe befinden sich in einem engen Temperaturbereich von 124 bis 148 °C. Interessant ist, dass die sieben Geothermometer der mittleren Gruppe [3, 5, 6, 7, 11, 12] fünf unterschiedlichen Typen von Lösungsgeothermometern angehören. Diese Pluralität erhöht die Vertrauenswürdigkeit der Ergebnisse. Abgesehen von den Ergebnissen für das bereits erwähnte Na-Li-Geothermometer (Fouillac & Michard 1981 [9]) und das Na-Li-Geothermometer von Verma und Santoyo (1997) [6] stimmt dieser Temperaturbereich gut mit den Berechnungen von Loges et al. (2012, S. 1162) überein (Tab. 4).

Es ist folglich davon auszugehen, dass das Thermalwasserreservoir Bad Nauheims beträchtlich wärmer als die derzeitige Soletemperatur in Sprudel VII und XII ist. Entsprechend der Ergebnisse der mittleren Geothermometer-Gruppe scheint die Erschließung von 120 bis 150 °C heißem Thermalwasser in größeren Tiefen als Möglichkeit (Abb. 17).

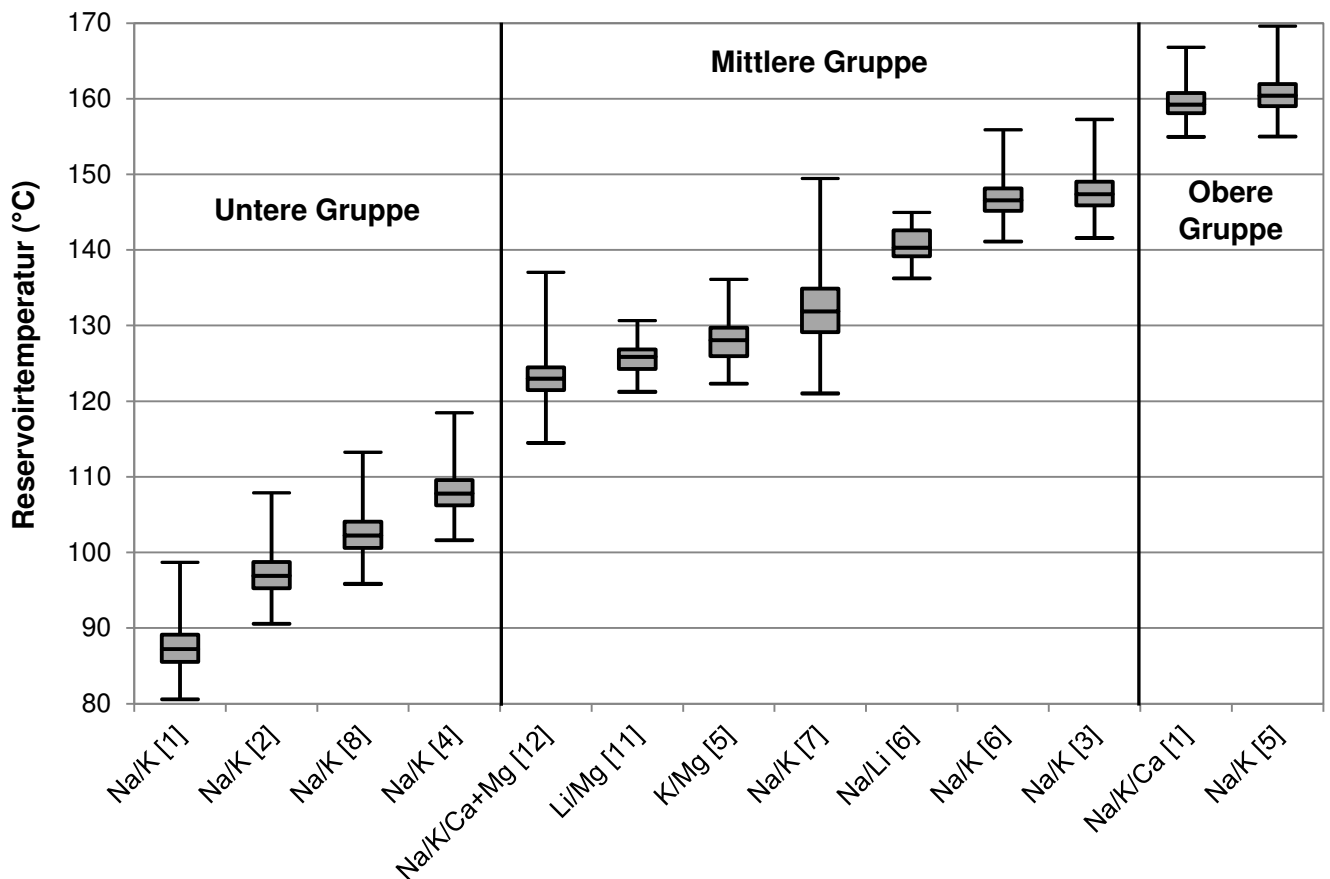


Abb. 17: Boxplots berechneter Reservoirtemperaturen des Bad Nauheimer Thermalwassers, Zitate in Tabelle 3 oder 4.

Tab. 4: Mit Lösungsthermometern ermittelte Reservoirtemperaturen (in °C) der Thermalsole Bad Nauheims im Vergleich zu Literaturangaben.

Lösungsgeothermometer	Min	Median	Mittelwert, Standardabweichung	Max	Loges et al. (2012), S. 1162
Na/Li (Fouillac & Michard 1981) [9]	243	250	251 ± 4	258	70
Na/Li (Kharaka et al. 1982) [10]	211	216	216 ± 3	221	---
Na/K (Giggenbach 1988) [5]	155	160	161 ± 3	170	178-181
Na/K/Ca (Fournier & Truesdell 1973) [1]	155	159	160 ± 3	167	---
Na/K (Fournier 1979) [3]	142	147	148 ± 3	157	---
Na/K (Verma & Santoyo 1997) [6]	141	147	147 ± 3	156	164-167
Na/Li (Verma & Santoyo 1997) [6]	136	140	141 ± 2	145	79
Na/K (Arnórsson et al. 1998) [7]	121	132	132 ± 6	149	---
K/Mg (Giggenbach 1988) [5]	122	128	128 ± 3	136	135-138
Li/Mg (Kharaka & Mariner 1989) [11]	121	126	126 ± 2	131	119-122
Na/K/Ca+Mg (Fournier & Potter 1979) [12]	114	123	124 ± 4	137	---
Na/K (Arnórsson et al. 1983) [4]	102	108	108 ± 4	118	---
Na/K (Santoyo & Diaz-González 2010) [8]	96	102	102 ± 4	113	---
Na/K (Truesdell 1976) [2]	91	97	97 ± 4	108	---
Na/K (Fournier & Truesdell 1973) [1]	81	87	87 ± 4	99	---

---

## 4. Geothermale Nutzung hydrothermalen Vorkommen

---

### 4.1 Ausbau bestehender und Reaktivierung stillgelegter Brunnen

#### 4.1.1 Ausgangssituation

Der Ausbau bestehender und die Reaktivierung stillgelegter Brunnen wird am Fallbeispiel der Sprudelbohrungen Bad Soden-Salmünsters gezeigt. Die Spessart-Therme in Bad Soden-Salmünster wird um ein Schwimmbecken erweitert werden. Diese Umbau- und Erweiterungsarbeiten sind ein günstiger Zeitpunkt zur Erneuerung der Gebäudetechnik inklusive einem verstärkten Einsatz erneuerbarer Energien. Für balneologische Zwecke fördert die Spessart-Therme bislang kohlendioxidhaltige Thermalsole aus drei Bohrungen mit einer maximalen Teufe von 539 m. Da die Soletemperatur maximal 23,7 °C beträgt und vor einer Nutzung in der Therme aufgeheizt werden muss, wurden verschiedene Varianten einer geothermalen Erschließung geprüft (Anhang C): erstens eine Vertiefung bestehender Sprudel, um heißere Sole zu fördern und den Energieeinsatz zu reduzieren, zweitens die Nutzung des stillgelegten Pacificus-Sprudels als Erdwärmesonde und drittens der Bau eines Erdwärmesondenfeldes zur Versorgung der Spessart-Therme.

#### 4.1.2 Wärmebedarf der Spessart-Therme

##### *Berechnungsgrundlagen*

Der Wärmebedarf eines Schwimmbades entfällt etwa zu 50 bis 55 % auf die Lüftungsanlage, zu 20 % auf die Beckenwassererwärmung, zu 20 % auf die Brauchwassererwärmung und zu 5 bis 10 % auf Transmissionsverluste des Gebäudes (Saunus 2005, S. 78/80). Um den Wärmebedarf der Spessart-Therme nach der Erweiterung abzuschätzen, werden die üblichen Berechnungsverfahren nach dem Stand der Technik verwendet. Für die in den Berechnungsverfahren benötigten und hier unbekannt Parameter werden erwartete, optimistische und pessimistische Werte angegeben. Diese drei Szenarien werden zur Abschätzung eines geringen, mittleren und hohen Leistungsbedarfs herangezogen.

Der Wärmebedarf für Wasser setzt sich aus vier Komponenten zusammen (Gl. 8): erstens in allen Becken die Erwärmung von Füll- und Ergänzungswasser, auch Spül- und Frischwasser genannt, zweitens Verdunstungswärmeverlusten über den Becken, drittens Erwärmung von Brauchwasser, vor allem für die Duschen, und viertens die Neufüllung von Becken. Hierzu sind drei Betriebssituationen zu unterscheiden: A) die Therme ist geöffnet, B) die Therme ist geschlossen und C) die Therme ist geschlossen und eine Beckenneufüllung findet statt. Im Fall A setzt sich der Wärmebedarf aus Füll- und Ergänzungswasser, Verdunstungswärmeverlusten und dem Warmwasser für Duschen zusammen. Im Fall B halten sich keine Badegäste in der Therme auf, so dass sich der Wärmebedarf auf die Verdunstungswärmeverluste reduziert. Aus den Öffnungszeiten der Spessart-Therme ergibt sich, an wie vielen Betriebsstunden im Jahr die Fälle A und B eintreten. Der Fall C ist eine Ausnahmesituation, für die lediglich zu zeigen ist, dass die Heizungsanlage bei einer Beckenneufüllung ausreichende Kapazitäten aufweist.

Aus den Maßen der Becken errechnen sich die Oberfläche und das Volumen. Der Betreiber der Spessart-Therme legt den Solegehalt, die Beckenwasser- und Lufttemperatur fest. Allerdings sind bei

der Auswahl der Beckengeometrie, der Beckentemperaturen sowie der Raumlufttemperaturen die Regelungen in der DIN 19643-1 (2012, S. 22-25) und in der VDI 2089-1 (2010, S. 11-13) zu beachten. Die minimale und maximale Soletemperatur ergibt sich aus der mittleren Temperatur des Fritz-Hamm-Sprudels von 17,5 °C bzw. der mittleren Temperatur des König-Heinrich-Sprudels von 21,4 °C (Anhang C). Das erwartete Energieszenario verwendet den Mittelwert beider Temperaturen. Als Temperatur des Leitungswassers werden 10,0 °C angenommen. Die Füllwassertemperatur ergibt sich aus den Anteilen und Temperaturen der Sole und des Leitungswassers (Gl. 9).

$$\phi_{tot} = \Sigma\phi_F + \Sigma\phi_V + \Sigma\phi_B + \Sigma\phi_N \approx t_{offen} \cdot (\phi_F + \phi_V + \phi_B) + t_{zu} \cdot \phi_V \quad \text{Gl. 8}$$

$$T_{FW} = \frac{T_{Sole} \cdot p_{Sole} + T_{LW} \cdot p_{LW}}{100} \quad \text{Gl. 9}$$

#### *Fall A: Geöffnete Therme*

Während der Öffnungszeiten der Therme besteht je nach Szenario ein Wärmebedarf von 905, 948 oder 992 kW. Diese Leistung summiert die Erwärmung von Füll- und Ergänzungswasser, Verdunstungswärmeverluste und die Erwärmung von Brauchwasser. Die Anzahl der Betriebsstunden pro Jahr in diesem Modus ergibt sich aus den regulären Öffnungszeiten unter Beachtung der Feiertage in Hessen. Besondere Ereignisse wie Wartungen, Streiks, Stromausfälle usw. bleiben aufgrund mangelnder Signifikanz dabei unberücksichtigt.

Der Wärmebedarf für Füll- und Ergänzungswasser pro Becken wird mit Gleichung 10 ermittelt. Der Zeitfaktor und der Flächenfaktor sind in DIN 19643-1 (2012, S. 30) gegeben. Der Füllwasserzusatz pro Badegast beträgt 30 kg (VDI 2089-1, 2010, S. 27), die spezifische Wärmekapazität 4,168 kJ/kg/K.

Die Verdunstungswärmeverluste für die einzelnen Becken ergeben sich aus Gleichung 11 (VDI 2089-1, 2010, S. 15). Die Verdampfungsenthalpie und der Sättigungsdruck des Wassers sind von der Beckenwassertemperatur abhängig. Bei der Festlegung des Wasserübergangskoeffizienten für benutzte Becken (VDI 2089-1, 2010, S. 14) bleiben hier Wasserattraktionen im Wellness-Sprudel-Becken unberücksichtigt und die Betriebszeit der Wellen im Wellenbecken wird mit 20 % festgelegt. Für den Wasserdampfdruck der Raumluft gilt, dass zur Einhaltung der Schwülegrenze höhere Lufttemperaturen durch eine geringere relative Luftfeuchte ausgeglichen werden müssen. Der hier verwendete konstante Wert von 2.200 Pa ist abgeleitet für 30 °C und 52 % Luftfeuchte (VDI 2089-1, 2010, S. 21). Die spezifische Gaskonstante von Wasserdampf beträgt 461,52 J/kg/K. Das arithmetische Mittel der Temperatur wird aus der Wasser- und Lufttemperatur gebildet.

Die Energiemenge zur Erwärmung von Brauchwasser erfolgt üblicherweise anhand des Warmwasserbedarfs für die Duschen (Gl. 12), da alle anderen Verbrauchsmengen vernachlässigbar gering sind. Bei einer Wasserfläche von 1.400 m<sup>2</sup> müssen mindestens 90 Duschen vorhanden sein (VDI 2089-1, 2010, S. 28). Die Anzahl der Badegäste wird ausgehend von einer jährlichen Besucherzahl von 100.000, 150.000 oder 200.000 unter der Vereinfachung ermittelt, dass der Besuch gleichmäßig erfolgt. Der Duschwasserbedarf pro Person beträgt typischerweise 50 bis 80 L, wobei in Mineralbädern ein um bis zu 100 % höherer Verbrauch auftreten kann (VDI 2089-1, 2010, S. 28). Die Temperaturdifferenz ergibt sich aus dem auf 42 °C erwärmten Wassers abzüglich der Brauchwassertemperatur von 10 °C.

$$\phi_F = \frac{\Delta T \cdot m \cdot c_p \cdot A \cdot f_n}{3600 \cdot f_a} \quad \text{Gl. 10}$$

$$\phi_V = \frac{\Delta H_v \cdot \beta \cdot (\rho_{D-H_2O} - \rho_{D-Luft}) \cdot A}{3600 \cdot 10 \cdot R_{H_2O(l)} \cdot \bar{T}} \quad \text{Gl. 11}$$

$$\phi_B = \frac{N \cdot V \cdot c_p \cdot \Delta T}{3600} \quad \text{Gl. 12}$$

#### *Fall B: Geschlossene Therme*

Der Wärmebedarf bei geschlossener Therme beträgt je nach Szenario 111, 113 oder 115 kW. Im Vergleich zur Leistung bei geöffneter Therme reduziert sich der Wärmebedarf auf die Verdunstungswärmeverluste für die einzelnen Becken. Denn da sich keine Besucher in der Therme aufhalten, entfällt die Erwärmung von Füll-, Ergänzungs- und Duschwasser. Bei der Berechnung der Verdunstungswärmeverluste sind die Wasserübergangskoeffizienten für unbenutzte Becken zu verwenden (VDI 2089-1, 2010, S. 14).

#### *Fall C: Beckenneufüllung bei geschlossener Therme*

Der Wärmebedarf für eine gleichzeitige Neufüllung aller Becken beträgt je nach Szenario 1004, 1028 oder 1053 kW. VDI 2089-1 (2010, S. 27) empfiehlt, dass die Leistung der Heizung so ausgelegt wird, dass eine Aufheizung neu befüllter Becken innerhalb von 48 Stunden möglich ist. Unter Berücksichtigung dieser Anforderung wird der Wärmebedarf nach Gleichung 13 berechnet. Die Wärmeverluste des Beckenwassers betragen während der Aufheizphase pro Tag zwischen 1,0 und 1,5 °C (Saunus 2005, S. 387).

$$\phi_N = \frac{(\Delta T + T_V) \cdot c_p \cdot V}{3600 \cdot t} \quad \text{Gl. 13}$$

#### *Ergebnisse*

Der Wärmebedarf der Wassererwärmung ist bei einer Beckenneufüllung etwa 10 % höher als im Fall einer geöffneten Therme. Es ist davon auszugehen, dass die für den laufenden Betrieb ausgelegte Heizungsanlage ausreichend Wärme für eine Beckenneufüllung zur Verfügung stellt. Denn erstens ist eine gleichzeitige Befüllung sämtlicher Becken des Schwimmbades unwahrscheinlich und zweitens könnte durch eine Verlängerung der Aufheizphase die Heizlast reduziert werden.

Heutzutage werden bei Schwimmbadneubauten zahlreiche Maßnahmen zur Steigerung der Energieeffizienz ergriffen, die meistens auf eine Reduzierung der Verdunstungswärmeverluste abzielen. Dazu zählen (Energieagentur NRW 2012):

- Betrieb von Wasserattraktionen nur bei Bedarf;
- Abdeckung der Wasserflächen nach Betriebsende;
- Erhöhung der relativen Luftfeuchte außerhalb der Öffnungszeiten;

- 
- Wärmerückgewinnung aus dem Ergänzungswasser der Becken und des Duschwassers; sowie
  - Lüftungsanlagen mit Temperatur- und Luftfeuchtesensoren zur automatischen Anpassung des Betriebes an den tatsächlichen Bedarf zur Vermeidung unnötiger Betriebszeiten unter Vollast.

Daher wird in dem hier gewählten Auslegungsverfahren davon ausgegangen, dass unter Ausschöpfung üblicher und innovativer Energiesparmaßnahmen in der berechneten Leistung der Wärmebedarf der Lüftungsanlage enthalten ist. Auf eine Berechnung des Transmissionswärmeverluste gemäß DIN EN 12831-1 (2017) wird aufgrund nicht bekannter Gebäudeeigenschaften verzichtet und stattdessen pauschal ein Anteil von 10 % am Gesamtwärmebedarf angenommen (Saunus 2005, S. 78/80). Auf Grundlage der ausgewiesenen Öffnungszeiten beträgt der jährliche Gesamtwärmebedarf der Spessart-Therme im Szenario geringer Energieverbräuche 5,3 GWh/a, im Szenario vermuteter Energieverbräuche 5,6 GWh/a und im Szenario hoher Energieverbräuche 5,8 GWh/a. Dies sind etwa 30 bis 40 % mehr als der durchschnittliche Heizwärmebedarf deutscher Freizeitbäder in Höhe von 4,1 GWh/a (Saunus 2005, S. 81).

#### **4.1.3 Hydrothermales Potenzial**

Bei einer Abkühlung der Thermalsole aus König-Heinrich-Sprudel und Fritz-Hamm-Sprudel auf 10 °C ließen sich mit einem Wärmeübertrager etwa 3,7 GWh/a gewinnen (Anhang C). Allerdings werden zwischen 30 und 70 % der geförderten Thermalsole in der Spessart-Therme benötigt, so dass sich das hydrothermale Potenzial auf 1,1 bis 2,6 GWh/a reduziert. Eine Vertiefung der beiden Sprudel in das Rotliegend oder das unterlagernde kristalline Grundgebirge führt nur zu einer geringfügigen Erhöhung des Potenzials, da der Zustrom an Sole kaum gesteigert werden kann (Anhang C). Es ist daher eine interessantere Option, den stillgelegten Pacificus-Sprudel zu reaktivieren.

Der Pacificus-Sprudel weist derzeit eine Teufe von 406 m auf und endet im Zechstein in der Aller-Formation (z4). Das derzeitige hydrothermale Potenzial beträgt etwa 0,3 GWh/a (Anhang C). Durch eine Vertiefung um 160 m bis zur Basis des Werra-Formation (z1) ließe sich die förderbare Solemenge signifikant erhöhen, wodurch das hydrothermale Potenzial auf 2,5 GWh/a ansteigt. In Kombination mit der überschüssigen Thermalsole aus König-Heinrich-Sprudel und Fritz-Hamm-Sprudel ließe sich der überwiegende Anteil des Wärmebedarfs der Spessart-Therme decken. Um die Spessart-Therme vollständig geothermal mit Wärme zu versorgen kann ein Erdwärmesondenfeld an den unbebauten und südlich der Spessart-Therme angrenzten Kurpark errichtet werden.



## 4.2 Realisierung eines Erdwärmesondenfeldes

### 4.2.1 Konzeption

Mit dem Programm EED (Blomberg et al. 2017) wird ein Erdwärmesondenfeld für die Spessart-Therme ausgelegt. Die Umsetzung eines solchen Vorhabens fällt aufgrund der Teufe, der Beeinflussung von Nachbargrundstücken und den entzogenen Wärmemengen unter Bergrecht (Sass et al. 2015, S. 78-80). Zum Vergleich wird auch der Ausbau des Pacificus-Sprudels als Erdwärmesonde simuliert. Die den Berechnungen mit EED zugrundeliegenden Kennwerte und Lastprofile sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengefasst. Das Lastprofil des Pacificus-Sprudels entspricht dem Bedarf von Privathäusern, das Lastprofil des Erdwärmesondenfeldes ist der typische Wärmebedarf von Schwimmbädern (Saunus 2005, S. 84). Eine Kühllast fällt hier nicht an, da das Schwimmbad ganzjährig beheizt werden muss bzw. Abwärme durch Energierückgewinnungsmaßnahmen nicht anfällt.

Die geothermale Wärmestromdichte entspricht den in der EED-Datenbank hinterlegten Werten für Frankfurt am Main und Fulda. Der Bohrlochdurchmesser des Pacificus-Sprudels beträgt 121 mm vom Brunnenkopf bis in eine Teufe von 370 m, 98 mm bis in eine Teufe von 400 m, und 80 mm bis zur Endteufe von 406 m. Aufgrund des geringen Durchmessers wird auf eine Nutzung der untersten sechs Meter verzichtet, so dass diese zu hinterfüllen sind. Bei diesem engen Bohrlochdurchmesser sowie der verhältnismäßig großen Tiefe ist der Einbau eines Doppel-U-Rohres problematisch, weswegen ein Einfach-U-Rohr als Sondentyp favorisiert wird. Die Teufe des Erdwärmesondenfeldes soll ebenfalls 400 m betragen.

Sowohl der Pacificus-Sprudel als auch das Erdwärmesondenfeld befinden sich im Heilquellenschutzgebiet Bad Soden-Salmünsters. Daher ist eine Genehmigung von Frostschutzmitteln im Wärmeträgerfluid fraglich, weswegen hier reines Wasser verwendet wird (Sass et al. 2015, S. 199).

Tab. 5: Lastprofile der Erdwärmesonde im Pacificus-Sprudel und des Erdwärmesondenfeldes für die Spessart-Therme.

Kennwert	Einheit	Pacificus-Sprudel		Erdwärmesondenfeld Heizlast
		Heizlast	Kühllast	
Leistungszahl	-	4,5	4,5	4,5
Januar	%	22	0	12,9
Februar	%	19	0	11,3
März	%	15	0	11,5
April	%	7	0	7,8
Mai	%	1	0	9,4
Juni	%	0	10	6,0
Juli	%	0	40	4,3
August	%	0	40	3,5
September	%	0	10	6,8
Oktober	%	4	0	6,6
November	%	12	0	9,0
Dezember	%	20	0	10,8

Tab. 6: EED-Eingangsdaten zur Auslegung der Erdwärmesonde im Pacificus-Sprudel und des Erdwärmesondenfeldes für die Spessart-Therme.

Kennwert	Einheit	Pacificus-Sprudel	Erdwärmesondenfeld	Verweis
<b>1. Untergrundeigenschaften</b>				
Wärmeleitfähigkeit	W/m/K	2,706	2,565	Anlage C
Volumetrische Wärmekapazität	MJ/m <sup>3</sup> /K	2,048	2,096	EED-Datenbank
Mittlere Oberflächentemperatur	°C	9,3	9,3	vgl. Käß und Käß (2008), S. 943
Geothermale Wärmestromdichte	W/m <sup>2</sup>	0,07	0,07	EED-Datenbank
<b>2. Bohrloch und Erdwärmesonde</b>				
Bauart	-	Einfach U-Rohr	Einfach U-Rohr	Sass et al. (2015), S. 41
Teufe	m	400	400	-
Abstand zueinander	m	-	10	Sass et al. (2015), S. 155
Durchmesser	mm	98	152,4	Schäffer (2012), S. 93; Sass et al. (2015), S. 156
Thermischer Bohrlochwiderstand	m · K/W	0,06	0,06	ebd. S. 173
Wärmeleitfähigkeit Verfüllbaustoff	W/m/K	2,2	2,2	ebd. S. 174
Volumenstrom pro EWS	L/s	0,3	0,3	ebd. S. 194
U-Rohr, Außendurchmesser	mm	25	40	ebd. S. 154
U-Rohr, Wandstärke	mm	2,3	3,7	ebd. S. 154/157
U-Rohr, Schenkelabstand	mm	43	52	ebd. S. 154-156
U-Rohr, Wärmeleitfähigkeit	W/m/K	0,42	0,42	EED-Datenbank
<b>3. Wärmeträgerfluid</b>				
Wärmeleitfähigkeit	W/m/K	0,572	0,572	EED-Datenbank
Spezifische Wärmekapazität	J/kg/K	4202	4202	
Dichte	kg/m <sup>3</sup>	1000	1000	
Viskosität	mg/m/s	0,00152	0,00152	
Gefrierpunkt	°C	0,0	0,0	
<b>4. Sonstiges</b>				
Minimale Eintrittstemperatur Wärmeträgerfluid	°C	2,0	2,0	vgl. Sass et al. (2015), S. 151
Auslegungszeitraum	a	30	30	ebd. S. 152

Eine 400 m lange Erdwärmesonde im Pacificus-Sprudel liefert jährlich 48,2 MWh/a Wärme, bei einer Kühlarbeit von 19,1 MWh/a. Dies ist ausreichend, um in Hessen zwei Einfamilienhäuser mit einer Wohnfläche von jeweils 150 m<sup>2</sup> zu versorgen. Die Heizarbeit entspricht jedoch nur etwa 15 % der derzeit mit einem Wärmeübertrager erbringbaren Arbeit im Pacificus-Sprudel.

Für ein Erdwärmesondenfeld steht südlich der Spessart-Therme im Kurpark und im angrenzenden unbebauten Bereich zwischen Parkstraße und Thermalstraße ein Areal von etwa 340 m auf 30 m zur Verfügung. Verschiedene Auslegungen zeigen, dass sich mit zunehmender Anzahl der Erdwärmesonden das Verhältnis zwischen erzielter Gesamtarbeit und Sondenanzahl – bedingt durch die zunehmende gegenseitige thermische Beeinflussung im Untergrund – stetig verschlechtert

(Abb. 18, Tab. 7). Dieser Effekt lässt sich näherungsweise mit einem Polynom zweiter Ordnung beschreiben (Gl. 14), wobei zu berücksichtigen ist, dass die Minderung nicht linear erfolgt, sondern sich mit jeder zusätzlichen Reihe im Erdwärmesondenfeld sprunghaft verringert.

$$P = -3,35 \cdot 10^{-5} \cdot n^2 + 0,0288 \cdot n + 0,2242$$

Gl. 14

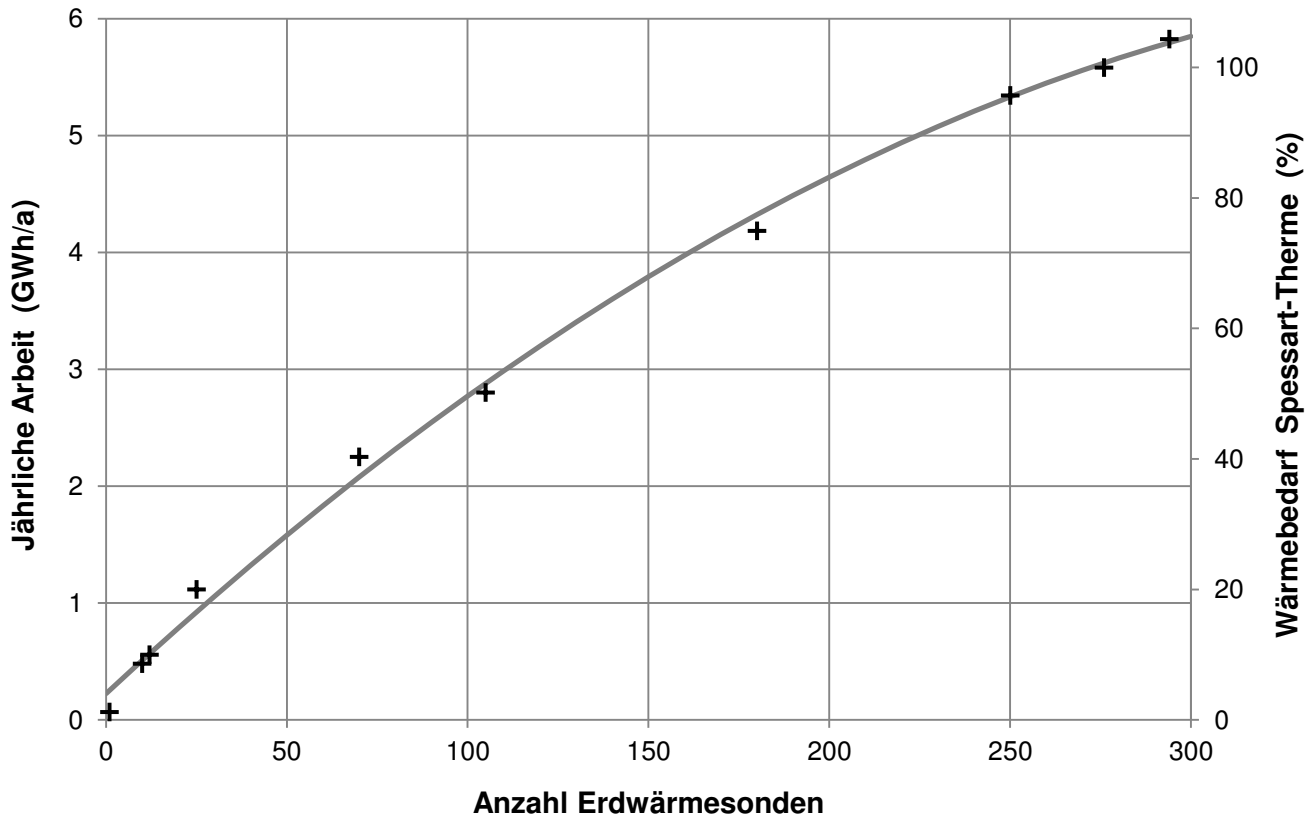


Abb. 18: EED-Ergebnisse verschiedener Erdwärmesondenfelder für die Spessart-Therme.

Tab. 7: EED-Ergebnisse verschiedener Erdwärmesondenfelder für die Spessart-Therme.

Gesamte Arbeit (GWh/a)	Wärmebedarf Spessart-Therme (%)	Anzahl EWS	Verhältnis EWS/Wärmebedarf	Anordnung EWS-Feld
0,067	1,2	1	1,21	Einzel
0,481	8,6	10	0,86	Reihe (90 m)
0,558	1	12	0,83	Reihe (110 m)
1,116	20	25	0,80	Reihe (240 m)
2,250	40	70	0,58	Doppelreihe (3x 340 m)
2,800	50	105	0,48	Dreierreihe (3x 340 m)
4,185	75	180	0,42	Viererreihe (4x 440m)
5,342	96	250	0,38	Fünferlinie (5x 490 m)
5,580	100	276	0,36	Sechserreihe (6x 450 m)
5,826	104	294	0,36	Sechserreihe (6x 480 m)

---

Erzielt eine einzelne Erdwärmesonden 0,067 GWh/a oder 1,2 % des Wärmebedarfs der Spessart-Therme (Verhältnis 1,21), sind für 1,116 GWh/a oder 20 % (Verhältnis 0,80) bereits 25 Erdwärmesonden erforderlich. Bei einer Doppelreihe mit 70 EWS (Verhältnis 0,58) und einer Dreifachreihe mit 105 EWS (Verhältnis (0,48) verringert sich die Effizienz weiter. Der zur Verfügung stehende Bauplatz wäre für diese Anordnungen des EWS-Feldes noch ausreichend. Alle weiteren Optionen sind theoretisch und dienen der Veranschaulichung. Solche Vorhaben sind weder wegen der Investitionskosten, noch wegen des Platzbedarfes, noch wegen der Genehmigungsfähigkeit realistisch.

Eine vollständige geothermische Versorgung des Wärmebedarfs der Spessart-Therme in Höhe von 5,6 GWh/a ist durch die Kopplung verschiedener Maßnahmen möglich:

- 2,5 GWh/a mit einem Sole-Wärmeübertrager aus dem vertieften und reaktivierten Pacificus-Sprudel
- 2,0 GWh/a mit einem Sole-Wärmeübertrager aus König-Heinrich-Sprudel und Fritz-Hamm-Sprudel
- 1,1 GWh/a mit einem Erdwärmesondenfeld bestehend aus 25 Sonden á 400 m

Ausgehend von einem Wärmepreis von 60 €/MWh und einem Strompreis von 160 €/MWh (BMWE 2017, S. 39/43) ließen sich so jährlich etwa 280.000 € an Energiekosten einsparen. Werden für Heizöl CO<sub>2</sub>-Emissionen von 335 kg/MWh und für den deutschen Strommix 580 kg/MWh (UBA 2017, S. 10) zugrunde gelegt, ließen sich außerdem jährlich etwa 1.700 t Kohlendioxidemissionen vermeiden.

#### **4.2.2 Vorerkundung und Realisierung**

Zur Errichtung eines Erdwärmesondenfeldes ist eine geologische Vorerkundung erforderlich. Diese kann je nach Kenntnisstand, geologischer Situation oder Projektumfang eine Erkundungsbohrung, Geothermal Response Tests, Modellierungen der Anlage, geophysikalische Messungen, eine Aufschlussanalogstudie thermophysikalischer und petrophysikalischer Kennwerte oder hydrochemische Untersuchungen beinhalten (Sass & Götz 2012, Homuth et al. 2014, Rühaak et al. 2015, Schulte et al. 2016).

In Finkenberg in Tirol, Österreich, wurde eine solche Vorerkundung durchgeführt, um erstmals einen alpinen Karstgrundwasserleiter als mitteltiefes Erdwärmesondenfeld mit Speicherfunktion zu erschließen (Anhang D). Es versorgt einen Hotelkomplex nebst Außenschwimmbecken mit Wärme. Außerdem wird Abwärme, die beispielsweise in der Küche und in der Wäscherei anfällt, gespeichert.

Eine Erkundungsbohrung im Marmor der Hochstegen-Formation, die später als Erdwärmesonde ausgebaut wurde, diente zur Bestimmung thermophysikalischer Gesteins- und Gebirgskennwerte, einem Geothermal Response Test und geophysikalischen Untersuchungen (Lehr & Sass 2014, Sass et al. 2016a). Mit diesen Daten erfolgte die Auslegung des Erdwärmesondenfeldes, bestehend aus neun jeweils 400 m tiefen Bohrungen. Insgesamt ist das Erdwärmesondenfeld für eine Heizarbeit von 1 GWh/a und eine Kühlarbeit von 0,4 GWh/a ausgelegt (Sass et al. 2016a, S. 137).

Die geothermale Erschließung und Nutzung von Karstgrundwasserleitern ist aufgrund ihrer Anisotropie und Vulnerabilität anspruchsvoll, insbesondere wenn diese – wie in Finkenberg – zur Trink- oder Brauchwasserversorgung genutzt werden. Da die verkarstete Hochstegen-Formation im gesamten Tuxer Tal anzutreffen ist, wurde eine flächendeckende hydrogeologische Vorerkundung durchgeführt. Dies beinhaltete die Untersuchung von Quellen und Oberflächengewässern anhand der

---

in Anhang F beschrieben Gelände- und Labormethoden sowie eine geologische Kartierung mit Schwerpunkt auf Verkarstungsphänomenen. Charakteristische hydrochemische Signaturen konnten den tektonischen Einheiten in Abhängigkeit ihrer Lithologie zugeordnet wurden (Abb. 10 in Abschnitt 3.2.3). Außerdem wurde festgestellt, dass die unterirdischen Einzugsgebiete einiger Karstquellen in der Umgebung des Erdwärmesondenfeldes aufgrund der Verkarstung deutlich größer als die durch die Topografie vorgegebenen oberirdischen Einzugsgebiete sind (Anhang D).

### 4.2.3 Hydrogeologische Beweissicherung und Empfehlungen

In Karstgebieten genehmigen Behörden Bohrungen für Erdwärmesonden wenn überhaupt dann nur unter zahlreichen Auflagen (Butscher et al. 2011). Erfahrungsgemäß priorisieren Behörden den Grundwasserschutz gegenüber dem Ausbau erneuerbarer Energien und somit dem Klimaschutz. Um diesen Bedenken entgegenzuwirken und eine Genehmigung zu ermöglichen wurde ein Quellbeweissicherungsprogramm entwickelt (Anhang E). Es umfasst die Überwachung der im Abstrom des Erdwärmesondenfeldes gelegenen Quellen bis zu einer Entfernung von bis zu 750 m drei Monate vor, während und vier Monate nach dem Abteufen der Bohrungen. Der Umfang der kontrollierten Kennwerte des Quellwassers wurde ausgewählt um

- mögliche Einflüsse der Bohrungen auf das Grundwasser zu identifizieren,
- bei bohrungsbedingten Änderungen Dauer und Umfang derselben zu dokumentieren, sowie
- um nötigenfalls über eine auf Daten basierte Entscheidungsgrundlage für Gegenmaßnahmen zu verfügen.

Das Quellbeweissicherungsprogramm konnte kostengünstig und hinsichtlich des Arbeitsaufwandes effizient umgesetzt werden. Das Pilotprojekt in Finkenberg zeigt, dass eine geothermale Erschließung eines Karstgrundwasserleiters nicht nur technisch möglich, sondern auch umweltverträglich ist (Anhang E). Ein von den Behörden befürchteter negativer oder dauerhafter Einfluss auf die Grundwasserbeschaffenheit war nicht nachweisbar. Es kam lediglich zu einer räumlich und zeitlich begrenzten Eintrübung des Grundwassers. Die fortlaufende Mitteilung dieser und anderer Befunde an die Quellanutzer und -Eigentümer hat die Akzeptanz des Erdwärmeprojektes in der Bevölkerung erhöht.

Ein hinsichtlich der Messintervalle und der erfassten Kennwerte mit den Behörden abgestimmtes Quellbeweissicherungsprogramm ist für ähnliche Vorhaben zu empfehlen. Das erfolgreiche Pilotprojekt des Erdwärmesondenfeldes in Finkenberg ermutigt dazu, andernorts Karstgrundwasserleiter geothermal zu nutzen und zeigt auf, wie Genehmigungsverfahren zukünftig erleichtert werden können. Vermeintliche Nutzungskonflikte zwischen Wasserversorgung und Geothermie sind lösbar.

In Hinblick auf die staatlich gewollte und aufgrund des Klimawandels nötige Energiewende ist ein Ausbau der Energiegewinnung aus Geothermie insbesondere für die Wärmeversorgung nötig und sinnvoll. Dies betrifft nicht nur öffentliche Schwimmbäder oder Hotelanlagen, sondern alle Verbraucher großer Wärmemenge, wie etwa Krankenhäuser, Altersheime, Schulen, Sportzentren, gewerbliche oder landwirtschaftliche Betriebe sowie die Industrie.

## 4.3 Konzeption eines Sole-Kompaktwärmeübertragers

### 4.3.1 Ausgangslage

#### *Beschaffenheit der Thermalsole*

Temperatur und Volumen sind die wichtigsten Soleeigenschaften zur Konzeption des Sole-Kompaktwärmeübertragers. Temperatur, Schüttung und Dichte von Sprudel VII und Sprudel XII waren in den vergangenen Jahren durchgehend deutlich geringer als bei der Erschließung der Sprudel Mitte des 19. Jahrhunderts (Tab. 8). Sprudel VII schüttet noch knapp 20 % des einstigen Volumens, bei Sprudel XII sind es knapp 60 %. Bereits zwischen 1855 und 1900 gingen die ursprünglichen Schüttungen um die Hälfte zurück, da die kohlendioxidführende Thermalsole die Verrohrung stark beschädigt hatte (Lepsius 1900, S. 4). Eine 1906/1907 vorgenommene Neuverrohrung der Fassung führte zumindest temporär zu einer Wiederherstellung des Sprudel XII (Grönke 1962, S. 207). Auch heute sind die korrodierten Fassungen, einhergehend mit einer oberflächennahen Vermischung der Sole mit kälterem und geringer mineralisiertem Grundwasser, die Hauptursache für den Temperatur- und Schüttungsrückgang (Anhang B).

Tab. 8: Eigenschaften der Bad Nauheimer Sprudel (historische Werte zusammengestellt aus Bromeis 1848, S. 49-53; Ludwig 1855a, S. 46 und Lepsius 1900, S. 17/25).

Kennwert	Einheit	Mittelwerte 2013-2016		Historische (Maximal-)Werte		
		Sprudel VII	Sprudel XII	Sprudel VII (1847)	Sprudel XII (1855)	Sprudel XIV (1900)
Temperatur	°C	30,6	32,6	32,2	37,5	32,5
Schüttung	L/s	4,47	8,16	24,7	13,9	9,2
Sprunghöhe	m ü. GOK	< 1 > -2	< 1 > -2	5,2	16	frei ausfließend
Dichte	kg/m <sup>3</sup>	1.020,1	1.023,5	1.021,2	1030,7	1022,4
Salinität	g/kg	28,9	33,4	30,4	43,0	32,0
Spezifische Wärmekapazität	kJ/kg/K	4,030	4,010	4,023	3,968	4,016
Volumetrische Wärmekapazität	kJ/m <sup>3</sup> /K	4110,7	4104,1	4108,6	4089,7	4106,2

$$\rho = 0,756 \cdot Sal + 998,24 \quad \text{Gl. 15}$$

$$c_p = -0,044 \cdot Sal + 4,1569 \quad \text{Gl. 16}$$

Die Brunnenköpfe der Sprudelfassungen VII und XII befinden sich etwa 2 m unter GOK in der Sprudelkammer, einer Art Brunnenstube, unterhalb der Sprudeltassen im Zentrum des Sprudelhofes. Einst flossen die Sprudel getrieben durch Kohlendioxid-Gaslift in meterhohen Fontänen aus (Ludwig 1855b, S. 68; Chelius 1905, S. 86). Das Steigrohr darf dafür keinen zu großen Durchmesser aufweisen, da sich sonst das ausperlende Gas zu stark verteilt und beim Aufstieg die Sole nicht mitreißt.

Im März 1855 brachte ein Hochwasser der nahegelegenen Usa den Gaslift in Sprudel VII zum Erliegen. Zunächst ging die Sprunghöhe des Sprudels kontinuierlich zurück, einhergehend mit einer Reduzierung der Temperatur, Schüttung und Salinität, ehe der Sprudel nicht mehr überfloss (Lepsius 1900, S. 14/15). Infolge der schadhaften Verrohrung des Sprudels drang das Hochwasser der Usa durch den Talboden in den Brunnen ein und würgte den Gaslift ab. Erst durch einen Austausch der Fassungsrohre gelang es, Sprudel VII wiederherzustellen. Heute ist die Kraft des Gasliftes aufgrund der korrodierten Verrohrung noch ausreichend, um Sprudel VII und XII in die Sprudelkammer zu befördern. Von dort muss die Thermalsole allerdings in die Sprudeltassen gepumpt werden, weswegen die derzeitige Sprunghöhe der Sprudel zwischen 2 m unter GOK und 1 m über GOK betragen dürfte.

Die spezifische und volumetrische Wärmekapazität, ebenfalls wichtig zur Auslegung des Wärmeübertragers, sind abhängig von der Dichte bzw. Salinität. Gleichungen 15 und 16 (Sun et al. 2008, S. 1306/1308) dienen der Berechnung der spezifischen Wärmekapazität aus den Messwerten von 2013 bis 2016 und den historischen Angaben.

### Entarsenierung

Die kohlendioxidhaltige Thermalsole weist hohe Metallkonzentrationen auf, die die gesetzlichen Grenzwerte (Min/TafelWV 1984, EG 1998, TrinkwV 2001) für Arsen, Blei, Eisen und Mangan überschreiten (Tab. 9). Bevor die überschüssige Sole in die Usa eingeleitet werden kann, wird diese durch eine Entarsenierungsanlagen mit speziellen Filtermaterialien geleitet. Am Granulat der Filter kommt es zur Bindung der Schwermetalle. Dafür fallen derzeit Kosten in Höhe von 480.000 €/a an (mündliche Mitteilung Frank Thielmann, 27.07.2017; vgl. Hessischer Landtag 2005, S. 4).

Abgesehen von vernachlässigbar geringen Mengen zur Verabreichung von Bädern im Sprudelhof und zum Inhalieren an den Gradierbauten wurde ein Bruchteil (<1 L/s) der geförderten Sole zur benachbarten „Therme am Park“ geleitet. Das städtische Thermalbad ist allerdings nach 43 Betriebsjahren am 31.12.2015 geschlossen worden, ein Abriss ist in Vorbereitung. Vorausgegangen sind langwierige lokalpolitische Auseinandersetzungen um einen Neubau des Thermalbades und die zukünftige Nutzung des Areales des Sprudelhofes (Simon 2017). Nach der derzeit favorisierten Variante (Frankfurter Rundschau 2017) soll der Neubau einer Therme an das Badehaus 2, das dann den Saunabereich beherbergen soll, angeschlossen und 2020 fertiggestellt sein.

Tab. 9: Mittelwerte und Standardabweichungen von 11 Messungen im Zeitraum 2011-2016 kritischer Metallkonzentrationen in Sprudel VII und XII. Der Wert für Zink ist ein gesetzlicher Richtwert.

Konzentration ( $\mu\text{g/L}$ )	Eisen	Zink	Mangan	Arsen	Blei
Sprudel VII	11.360 $\pm$ 870	4.270 $\pm$ 500	1.880 $\pm$ 180	298 $\pm$ 51	154 $\pm$ 42
Sprudel XII	12.070 $\pm$ 1.420	4.380 $\pm$ 730	2.010 $\pm$ 200	358 $\pm$ 89	134 $\pm$ 46
Grenzwert					
Min/TafelWV (1984)	---	---	500	10	10
TrinkwV (2001)	200	5.000	50	10	10

---

Aus wirtschaftlicher Perspektive ist es daher sinnvoll, Sprudel VII und XII abzustellen, um die hohen Entarsenierungskosten zu vermeiden. Diese Absicht ist allerdings bergrechtlich nicht genehmigungsfähig. Durch die Abteufung diverser Bohrungen im ehemaligen Salinenbezirk ist in den vergangenen beiden Jahrhunderten das natürliche Soleaufstiegssystem entlastet und somit manipuliert worden (Anhang B). Mineralwasserquellen und Mofetten im heutigen Stadtgebiet versiegten, da die kohlendioxidhaltige Thermalsole nun die anthropogen geschaffenen Wegsamkeiten zum Aufstieg nutzte. Durch die korrodierten Sprudelfassungen VII und XII ist das ursprüngliche Soleaufstiegssystem teilweise reaktiviert worden, so dass heute auf dem Areal des Sprudelhofes anomal hohe Grundwassertemperaturen, Salinitäten und Kohlendioxidgehalte im oberflächennahen Grundwasser gemessen werden (Anhang B). Eine Abschiebung der Sprudel VII und XII würde diesen Prozess verstärken und eine ernsthafte Gefährdung der Bevölkerung und Bausubstanz darstellen.

Zur Vermeidung der Entarsenierung gibt es eine rechtliche Möglichkeit: §19, Absatz 1, Satz 2 des Hessischen Wassergesetzes (HWG) erlaubt die Einleitung von Quellwasser in natürlich fließende Gewässer, sofern keine nachteilige Veränderung des Wasserhaushaltes einhergeht (HWG 2010). Bei der Bad Nauheimer Thermalsole handelt es sich juristisch betrachtet um Quellwasser. Denn erstens strömt die Sole selbstständig über Tage aus und zweitens würde die Sole ohne künstliche Fassungen erwiesenermaßen selbstständig an verschiedenen Stellen im Stadtgebiet an der Oberfläche austreten (Anhang B). Eine Einleitung dieses Quellwassers in die Usa führt zu keiner quantitativen Veränderung des Wasserhaushaltes. Auch qualitative Auswirkungen befinden sich im Rahmen der gesetzlichen Grenzwerte. Am Pegel in Friedberg, unweit Bad Nauheims, weist die Usa im Mittel einen Abfluss von 1,2 m<sup>3</sup>/s auf. Selbst bei einer Förderung von 15 L/s Sole (wie im realistischen Ansatz angenommen), einem erhöhten Arsengehalt von 360 µg/L und einer hoch angesetzten Eigenkonzentration des Bachwassers von 1 µg/L beträgt bei vollständiger Einleitung und Durchmischung die resultierende Arsenkonzentration 5,4 µg/L. Bei einem halbierten Abfluss der Usa wären es 9,8 µg/L.

Jedenfalls erteilte das Regierungspräsidium Darmstadt, Abteilung Staatliches Umweltamt Hanau, der Spessart-Therme in Bad Soden-Salmünster am 12.11.2002 mit Verweis auf HWG §19 die Erlaubnis, unbenutzte Sole aus König-Heinrich-Sprudel und Fritz-Hamm-Sprudel mit Arsenkonzentration im Bereich von 900 µg/L in den örtlichen Bach, ebenfalls mit einem Abfluss von 1,2 m<sup>3</sup>/s, einzuleiten.

#### *Brunnensanierung und Neubohrung „Sprudel XVII“*

Um Schäden abzuwenden und Risiken zu vermindern ist die Schaffung intakter Fassungen erforderlich. Anzahl, Durchmesser und Förderrate von Neubohrungen sind derzeit Gegenstand von Planungen. Jedenfalls sollen anschließend Sprudel VII, XII und XIV abgedichtet werden. Sollte die Entarsenierung weiterhin erforderlich sein, ist eine möglichst geringe Förderrate sinnvoll. Im Falle einer geothermalen Nutzung der Sole sind hingegen hohe Förderraten vorteilhaft. In Hinblick auf den beabsichtigten Neubau der städtischen Therme und die notwendige Sanierung bzw. Ersetzung der bestehenden Sprudelfassungen ist jetzt ein Kairos, um eine geothermale Nutzung herbeizuführen.

In einem ungünstigen Ansatz werden in einer Neubohrung, hier Sprudel XVII genannt, entsprechend der derzeitigen Verhältnisse in Sprudel VII 5 L/s einer 30,0 °C warmen Sole gefördert (Tab. 10, vgl. Tab. 8). Dieses Szenario gilt allerdings als sehr unwahrscheinlich. Im Vergleich dazu berücksichtigt der konservative Ansatz eine doppelt so hohe Schüttung und eine moderate Temperaturerhöhung, entsprechend der derzeitigen Situation in Sprudel XII. Die historisch belegten Kennwerte von etwa



23 L/s und 33,0 °C (Scharpff 1972, S. 45), die im neuzufassenden Sprudel XVII zu erwarten sind, liegen dem realistischen Ansatz zu Grunde. Im Vergleich zum konservativen Ansatz sind die Soletemperatur leicht erhöht und die Schüttung nochmals verdoppelt (Tab. 10, vgl. Tab. 8). Die Auswirkungen der Varianz der spezifischen Wärmekapazität und der Soledichte sind in Anbetracht der anderen Variablen vernachlässigbar gering (Tab. 8). Daher wird allen drei Ansätzen die identische, konservativ berechnete volumetrische Wärmekapazität von 4.089,7 kJ/m<sup>3</sup>/K verwendet. Im Sekundärkreislauf wird Wasser mit einer Eintrittstemperatur von 10,0 °C verwendet. Die Thermalsole ist ganzjährig verfügbar. Daraus ergibt sich ein hydrothermales Potenzial von 3,58 GWh/a im ungünstigen Ansatz, von 8,06 GWh/a im konservativen Ansatz und von 13,43 GWh/a im realistischen Ansatz (Gl. 17).

Tab. 10: Berechnung des hydrothermalen Potenzials einer Neubohrung im Sprudelhof Bad Nauheims verglichen mit einem Ansatz von Oehlert und Beldermann (2010, S. 19).

Kennwert	Einheit	Ungünstiger Ansatz	Konservativer Ansatz	Realistischer Ansatz	Oehlert & Beldermann (2010)
Eintrittstemperatur Sole Wasser	°C	30,0	32,5	33,0	30,0
	°C	10,0	10,0	10,0	10,0
Soleschüttung	L/s	5,0	10,0	20,0	13,9
Spezifische Wärmekapazität	kJ/kg/K	3,968	3,968	3,968	3,968
Volumetrische Wärmekapazität	kJ/m <sup>3</sup> /K	4089,7	4089,7	4089,7	4248 (?)
Hydrothermales Leistungspotenzial	MW	0,41	0,92	1,88	1,18
	GWh/a	3,58	8,06	16,5	13,75*

\*inklusive Leistung von Wärmepumpen

$$P = \Delta T \cdot Q \cdot c_v$$

Gl. 17

#### Wärmeverbraucher

Derzeit wird der Sprudelhof, der eine Bruttogebäudefläche von 38.800 m<sup>2</sup> mit einer beheizten Fläche von 12.700 m<sup>2</sup> aufweist, mit Fernwärme aus der Maschinenzentrale am Bahnhof versorgt. Die Fernwärmeversorgung könnte durch eine Eigenversorgung ersetzt werden. Dafür müsste die mit dem Wärmeübertrager entzogene Wärme mit Wärmepumpen auf das Energieniveau der Heizung von bis zu 70 °C gehoben werden. Der Eigenbedarf des Gebäudeensembles des Sprudelhofes wird bei einer Innentemperatur von 20 °C im Bestand auf 3,34 GWh/a und nach einer energetischen Sanierung der Badehäuser 2 bis 7 sowie beider Verwaltungsgebäude auf 2,78 GWh/a geschätzt (Oehlert & Beldermann 2010, S. 13-16). Bereits die Arbeit im ungünstigen Szenario ist ausreichend, um diesen Wärmebedarf zu decken (Tab. 10). Bei allen anderen Betrachtungen ist das hydrothermale Potenzial nicht einmal zur Hälfte ausgeschöpft, so dass Wärme an andere Verbraucher verkauft werden könnte. Als Verkaufspreis werden hier, ausgehend vom derzeit marktübliche Preis von Heizöl, 60 €/MWh zu Grunde gelegt (BMWE 2017, S. 43).

Als Wärmeabnehmer kommt als Erstes ein nördlich an den Sprudelhof angrenzender Neubau der städtischen Therme in Betracht. Die alte Therme am Park verbrauchte jährlich etwas mehr als 4 GWh. Oehlert und Beldermann (2010, S. 21) schätzen den Bedarf eines energetisch effizienten Neubaus auf 1,6 GWh/a. Eigene Berechnungen gemäß des in Abschnitt 4.1.2 dargestellten Verfahrens ergeben für Szenarien geringer, mittlerer und hoher Energieverbräuche eine Arbeit von 2,47 GWh/a, 3,10 GWh/a sowie 3,93 GWh/a. Es verbleibt folglich noch genügend Wärme, im realistischen Ansatz knapp über 60 %, um andere Einrichtungen zu versorgen. Weitere potenzielle Abnehmer sind unter anderem das Max-Planck-Institut für Herz- und Lungenforschung, die Helios William-Harvey-Klinik, die Kerckhoff-Klinik, die Klinik für Herz- und Kreislauferkrankungen, das Kerckhoff-Institut, die Klinik für Ästhetische und Plastische Chirurgie, die Klinik Taunus sowie die entlang der Ludwigstraße geplanten neuen Wohnhäuser (Frankfurt Rundschau 2017). Diese befinden sich allesamt in einem Umkreis von 400 m um den Sprudelhof (Abb. 13 in Abschnitt 3.4).

### 4.3.2 Auslegung

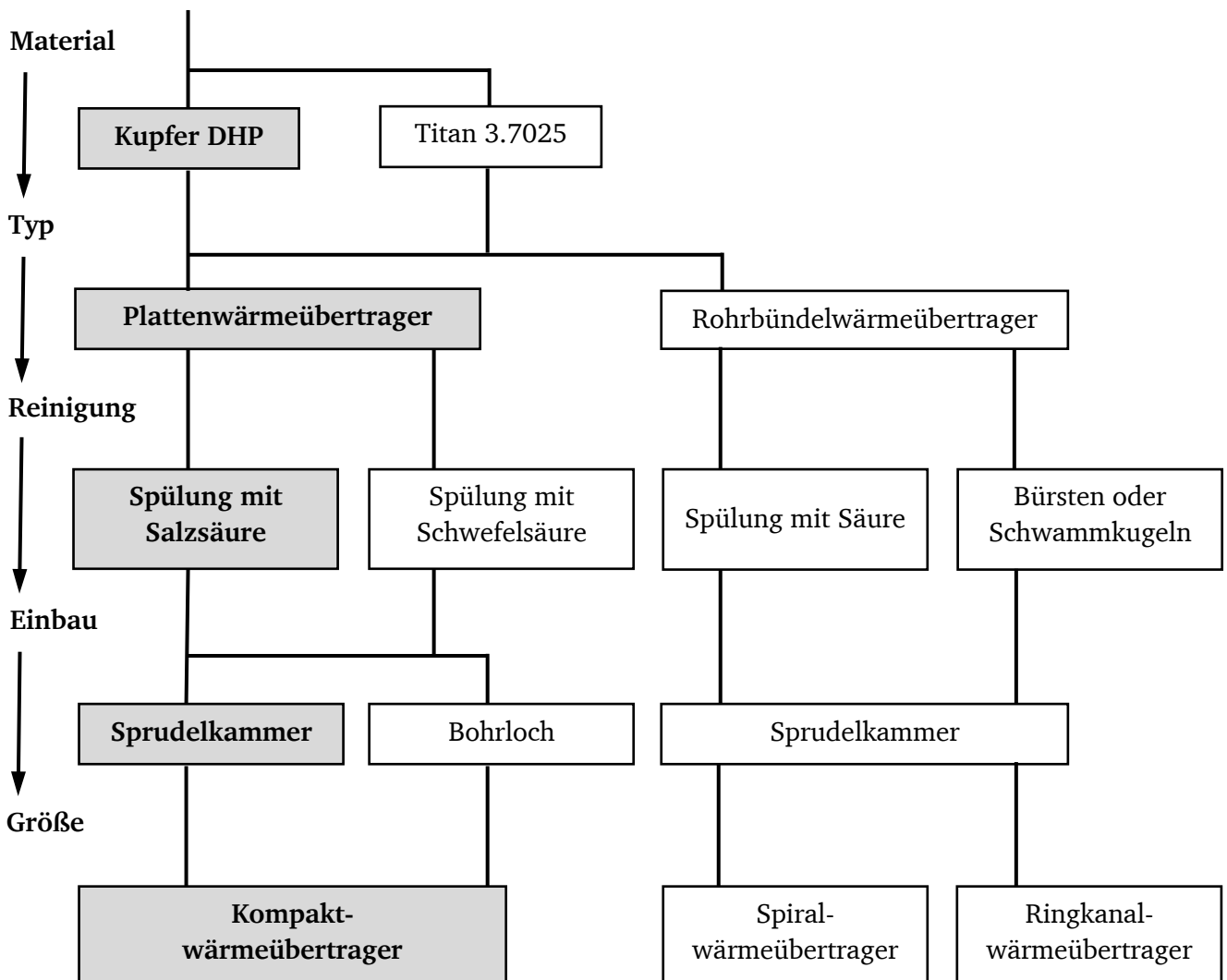


Abb. 19: Fließschema zur Konzeption eines Wärmeübertragers im Sprudelhof Bad Nauheim. Die bevorzugte Variante ist grau hinterlegt.

---

Der zu konzipierende Wärmeübertrager muss beständig gegen die kohlendioxidhaltige Thermalsole sein und soll einen möglichst geringen Platzbedarf aufweisen, da der Einbau möglicherweise in die neue Sprudelbohrung erfolgt. Die Entscheidungsfindung ist in dem Fließschema in Abbildung 19 dargestellt.

### *Materialauswahl*

Voraussetzung für einen platzsparenden Wärmeübertrager ist ein Material mit hoher Wärmeleitfähigkeit. Hinsichtlich dieser Anforderung ist Kupfer bei vergleichsweise geringen Materialkosten die beste Wahl. Die handelsübliche Sorte Kupfer DHP, Nummer CW024A, besteht zu 99,90 % aus Kupfer und zwischen 0,015 bis 0,040 % Phosphat, und weist mit 293 bis 364 W/m/K eine nahezu unübertroffene Wärmeleitfähigkeit auf (DIN EN 1652: 1998, S. 12). Aufgrund der häufigen Anwendung von Kupfer in Wärmeübertragern ist die Produktionstechnologie der Hersteller ausgereift und zuverlässig, so dass hinsichtlich der Qualität der Materialverarbeitung mit keinen Problemen zu rechnen ist (Tikana 2005, S. 183). Wärmeübertrager aus Kupfer sind standardmäßig auf Fluidströmungsgeschwindigkeiten von 1,5 bis 2,0 m/s ausgelegt (Müller-Steinhagen 2013b, S. 15). Kupfer bildet eine grüne, festhaftende Patina aus Kupfer-(carbonat-sulfat-)hydroxid-Gemischen. Diese wasserunlöslichen Oxidationsprodukte bilden eine witterungsbeständige, festhaftende, ungiftige, stabile und chemisch selbstregenerierende Schutzschicht, die eine gute Korrosionsbeständigkeit des Kupfers gegen Trinkwasser, Brauchwasser, alkalische Lösungen und neutrale Salzlösungen bedingt (Tikana 2005, S. 184). Allerdings ist die Schutzwirkung nicht gegen Cyanide, Ammoniak, oxidierende Säuren oder Halogenide wirksam. Die letzten beiden Punkte betreffen die Bad Nauheimer Sole mit einer Chloridkonzentration von über 10 g/L und einem Gehalt an freier Kohlensäure von über 2 g/L. Die Jahrzehnte zurückreichende Erfahrung im Sprudelhof hat jedoch gezeigt, dass Kupferrohre im Gegensatz zu Eisenrohren diesem chemischen Angriff weitestgehend standhalten (Grönke 1962, S. 206), solange die Kupferrohre vor dem Kontakt mit Luftsauerstoff oder oxidierendem oberflächennahem Grundwasser geschützt sind. Denn die kohlendioxidführende Thermalsole weist rH-Werte zwischen 19 und 21 auf und ist somit weder als oxidierend noch als reduzierend einzustufen (Hölting & Coldewey 2013, S. 159). Der rH-Wert ist ein Maß für die Redox-Wirkung eines Wassers. Weitere Materialeigenschaften von Kupfer DHP sind für Platten in DIN EN 1652 (1998) und für Rohre in DIN EN 12451 (2012) sowie einem Datenblatt des Deutschen Kupferinstitutes (2005) zu entnehmen.

Stahl oder andere Legierungen aus Kupfer, Zinn oder Zink sind aufgrund der Korrosionsanfälligkeit keine Alternative. Für kohlenstoffaggressive Solen empfiehlt Mitrovic (2002, S. 12/13) den Einsatz von Chromstahl, Chromnickelstahl oder Titan. Allerdings weisen Titan mit 22 W/m/K und Chromstahl mit 30 W/m/K mehr als zehnfach geringe Wärmeleitfähigkeiten als Kupfer auf, was beim Bau eines möglichst kompakten Wärmeübertragers ein gravierender Nachteil ist. Immerhin können durch kleinere Wandstärken die im Vergleich zu Kupfer höheren Titanpreise teilweise bis vollständig kompensiert werden (Mitrovic 2002, S. 16). Als beste Alternative zu Kupfer DHP erscheint die Sorte Titan 3.7025 (DIN 17869: 2010). Sibus (2005, S. 199-212) widmet sich ausführlich der Nutzung von Titan in Wärmeübertragern.

---

## Übertragertyp

Zur Wahl des Wärmeübertragertyps ist der Wärmedurchgangskoeffizient das entscheidende Kriterium. Roetzel und Spang (2013b, S. 85-87) geben im VDI-Wärmeatlas für Flüssigkeiten im Vor- und Rücklauf bei Rohrbündelwärmeübertrager 150 bis 1.200 W/m<sup>2</sup>/K und für Platten-Wärmeübertrager 1.000 bis 4.000 W/m<sup>2</sup>/K an. Somit sind letztere deutlich besser geeignet. Nach Demski (2005, S. 15/16) sind in Plattenwärmeübertragern unter turbulenten Strömungsverhältnissen sogar bis zu 7.000 W/m<sup>2</sup>/K möglich. Turbulente Strömung sind in Plattenwärmeübertragern leichter zu erzeugen als in Rohrbündelwärmeübertragern, da erstere meist bei höheren Fluidgeschwindigkeiten betrieben werden können. Außerdem entstehen in den Fließspalten intensive Verwirbelungen, die nicht nur turbulente Strömung sondern auch eine geringe Verschmutzungsneigung bedingen (Demski 2005, S. 31). Die in der Sole befindlichen Gasblasen begünstigen die Ausbildung turbulenter Strömung zusätzlich.

Demski (2005, S. 15/16) nennt noch zahlreiche andere Vorteile von Plattenwärmeübertragern: Auf den Platten sind die Fluidströme wechselseitig auf Kanäle verteilt und derart angeordnet, dass der Fluidstrom in einem Kanal stets Wärme an den anderen Fluidstrom im angrenzenden Kanälen abgibt oder aufnimmt. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, durch Parallel- oder Reihenschaltung von Kanälen das Wärmeübergangs- sowie das Strömungsverhalten der Fluide zu beeinflussen. Unmittelbar nach Eintritt in den Kanal wird der Fluidstrom auf die gesamte Plattenbreite verteilt, durchströmt den Kanal in Längsrichtung, wird dann am anderen Ende wiederum zusammengeführt und verlässt den Kanal durch eine andere Öffnung.

Bei geschraubten Apparaten, die nicht in der Bohrung sondern in die Sprudelkammer eingebaut werden könnten, bestehen weitere Vorteile. Erstens ergibt sich hinsichtlich der Auslegung eine große Flexibilität, da Platten hinzugefügt oder abgebaut werden können und damit die Übertragungsfläche dem Bedarfsfall anzupassen ist. Zweitens sind die Bauteile meist standardisiert, so dass schnell ein Wechsel oder eine Ergänzung möglich sind. Drittens kann durch eine Öffnung und Demontage des Plattenwärmeübertragers anhand einer Sichtkontrolle schnell der Reinigungsbedarf geklärt werden. Aufgrund der geringen Füllmenge von Plattenwärmeübertragern müssten mehrere Module parallel geschaltet werden, um bei den erwarteten Solefließraten die Wärme vollständig austauschen zu können. Dies ist wesentlich einfacher in der Sprudelkammer als in der Bohrung baulich umsetzbar.

Unter den Rohrbündeltypen ist die platzsparende und einfach zu reinigende U-Form für den Einsatz in Bohrungen am besten geeignet. Dennoch erfolgt der Betrieb teilweise unter ungünstigen Gleichstrombedingungen. Schenkellängen von 13 m sind möglich (Mitrovic 2002, S. 124), die jedoch weder die benötigte Fläche bieten noch bei starker Soleschüttung aufgrund zu kurzer Kontaktzeit effektiv Wärme austauschen.

Zusammenfassend weisen Plattenwärmeübertrager gegenüber Rohrbündelwärmeübertragern folgende Vorteile auf (Peschel 2005, S. 41):

- 60 % reduziertes Bauvolumen
- 60 % reduziertes Betriebsgewicht
- 65 % geringere Investitionskosten
- 75 % weniger Ablagerungen (Fouling)
- 85 % kürzere Reinigungszeit
- ein dreifach erhöhter Wärmedurchgangskoeffizient

## Reinigung

Häufig kommt es in Wärmeübertragern zur Bildung von Ablagerungen, Fouling genannt. Fouling wirkt sich nachteilig auf die Leistung des Wärmeübertragers aus und ist daher so weit wie möglich zu vermeiden. Zu den unerwünschten Folgen zählen eine Erhöhung des Wärmedurchgangs- oder Foulingwiderstandes, größere Strömungsdruckverluste und eine Zunahme der Rauigkeit.

Demski (2005, S. 31) beziffert den Foulingwiderstand von Rohrbündelwärmeübertragern mit  $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$  und von Plattenwärmeübertragern mit  $0,9 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$ . Erfahrene Konstrukteure verwenden jedoch keine Foulingwiderstände, wenn Betriebsdaten wie Strömungsgeschwindigkeiten und Wandtemperaturen für identische oder ähnliche Betriebsbedingungen vorliegen (Müller-Steinhagen 2013a, S. 105). Denn tabellierte Foulingwiderstände sind oft zu hoch angesetzt, weswegen Müller-Steinhagen (2013a, S. 105) bei Berechnungsverfahren in der Regel nur einen moderaten Sicherheitszuschlag von unter 30 % empfiehlt. In der Praxis werden jedoch Wärmeübertrager aufgrund der ungenauen Berechnungsverfahren üblicherweise zu 70 bis 80 % überdimensioniert, wovon 30 bis 50 % auf die Ablagerungsbildung entfallen (Müller-Steinhagen 2013b, S. 9). Eine solche Überdimensionierung ist aufgrund des damit einhergehenden Platzverbrauches unbedingt zu vermeiden. Daher werden hier Foulingwiderstände nicht berücksichtigt sondern stattdessen durch bauliche und technische Maßnahmen versucht, die Ausbildung von Ablagerung zu verhindern bzw. die Auswirkungen derselben zu minimieren. Tabelle 11 gibt einen Überblick der Foulingmechanismen, die einzeln oder gekoppelt vorkommen können und eine Einschätzung zur Wahrscheinlichkeit eines Auftretens in der Bad Nauheimer Thermalsole.

Tab. 11: Arten, Wirkung und Risikobewertung von Fouling im Wärmeübertrager der Bad Nauheimer Thermalsole (Müller-Steinhagen 2013b, S. 10).

Typ	Wirkung	Risiko
Kristallisations-/ Reaktionsfouling	Präzipitate aufgrund chemischer Reaktionen, Abkühlung oder Erwärmung, Vermischung oder pH-Änderung	hoch
Korrosionsfouling	Ausbildung einer Oxidschicht	gering solange kein Kontakt mit Luftsauerstoff
Partikelfouling	Ablagerung suspendierten Materials (Schlamm, Sand, andere Sedimentpartikel)	gering bei turbulenter Strömung
Biofouling	Anreicherung und Wachstum von Organismen (Algen, Bakterien, Muscheln etc.)	gering, da Sole aus großen Tiefen aufsteigt

Sechs Proben der Präzipitate sind im Sprudelhof entnommen worden. Drei Proben stammen aus Leitungen bzw. dem Badewasserkanal in den Kellern der Badehäuser 2 und 3. Zwei Proben sind an den Enden demontierter Rohre entnommen worden, die in der Sprudelkammer aufbewahrt werden. Außerdem sind die porösen Präzipitate in den Sprudeltassen oberhalb der Sprudelkammer beprobt worden. Die Ergebnisse der RFA sind in Tabelle 12 zusammengestellt. Mit Ausnahme der Probe an der Entarsenierung beträgt der Massenanteil von Calciumcarbonat 86 bis 92 %, von Eisenhydroxiden bzw. -oxiden 0,9 bis 4,5 % und von Natriumchlorid 0,5 bis 2,7 %. Massenanteile zwischen 0,01 und 1 % weisen jeweils Zink, Strontium, Silizium, Mangan, Magnesium, Schwefel, Kalium und in einzelnen

Proben Barium, Blei, Arsen, Phosphor, Aluminium und Zirkonium auf. Der Massenanteil weiterer Spezies beträgt jeweils unter 0,01 %. An der Entarsenierung ist der Eisenhydroxid- und Eisenoxidanteil mit knapp 20 % signifikant erhöht. Dies ist darauf zurückzuführen, dass durch Zugabe von Chemikalien die Eisenfällung verstärkt wird, da mit dem Eisen auch Arsen, Blei und Zink niederschlagen und aus der Thermalsole entfernt werden, was offensichtlich gut funktioniert. Die verhältnismäßig hohen Zinkanteile in den Präzipitaten gehen auf die hohe Zinkkonzentration in der Thermalsole zurück. Die restlichen Massenprozent entfallen auf Elemente wie Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff, die mit der RFA nicht detektiert werden.

Die Foulingproblematik im Wärmeübertrager in der Bad Nauheimer Thermalsole ist wesentlich auf Kalk zu beziehen. Calciumcarbonat weist eine Wärmeleitfähigkeit zwischen 1,5 und 2,9 W/m/K auf, bei porösem Calciumcarbonat wie in den Sprudeltassen sind es nur etwa 0,35 W/m/K (Müller-Steinhagen 2013a, S. 92). Die Kalklöslichkeit ist proportional zur Kohlendioxidkonzentration. Daher ist eine CO<sub>2</sub>-Abscheidung vor dem Wärmeübertrager nicht empfehlenswert, da dies Fällungsreaktionen erheblich beschleunigt. Die Kalk- und Kohlendioxidlöslichkeit verhält sich invers zur Temperatur. Bei einer Abkühlung von 30 auf 10 °C verdoppelt sich die Löslichkeit von Kohlendioxid nahezu (Abb. 20). Daher wird die Abkühlung der Sole im Wärmeübertrager der Kalkausfällung und somit dem Fouling entgegenwirken. Um das Fouling zu reduzieren, kann der Druck der Sole vor Eintritt in den Wärmeübertrager erhöht werden, wodurch die Kohlendioxidlöslichkeit steigt (Abb. 20) und somit wiederum die Kalklöslichkeit. Solange sämtliche Leitungen luftdicht sind, daher die Thermalsole nicht in Kontakt mit Luftsauerstoff gelangt, sind darüber hinaus Eisenausfällungen erheblich reduziert.

Tab. 12: Zusammensetzung von Präzipitaten im Sprudelhof Bad Nauheim ermittelt mit RFA, alle Angaben in Massen-%.

Spezies	Zuleitung Badekanal Badehaus 2	Abgebautes Rohr A	Badekanal Badehaus 3	Abgebautes Rohr B	Sprudeltassen VII und XII	Entarsenierung Badehaus 2
CaCO <sub>3</sub>	92,34	91,80	89,86	87,49	86,11	67,75
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,09	0,88	2,41	2,63	4,52	19,43
NaCl	0,46	1,27	0,66	2,59	2,73	2,90
Zn	0,71	0,72	0,55	0,62	0,52	0,95
Sr	0,17	0,16	0,67	0,51	0,28	0,46
Si	0,21	0,09	0,17	0,19	0,33	0,34
Mn	0,19	0,28	0,12	0,15	0,21	0,09
Mg	0,14	0,14	0,08	0,08	0,12	0,08
S	0,10	0,10	0,06	0,08	0,09	0,05
K	0,01	0,02	0,02	0,04	0,04	0,06
Ba	< 0,01	< 0,01	0,04	0,03	< 0,01	0,07
Pb	< 0,01	< 0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	0,25
As	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,02	0,01	0,18
P	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,04
Al	0,01	< 0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Zr	< 0,01	< 0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<b>Summe</b>	94,67	94,43	95,43	95,46	94,95	92,65

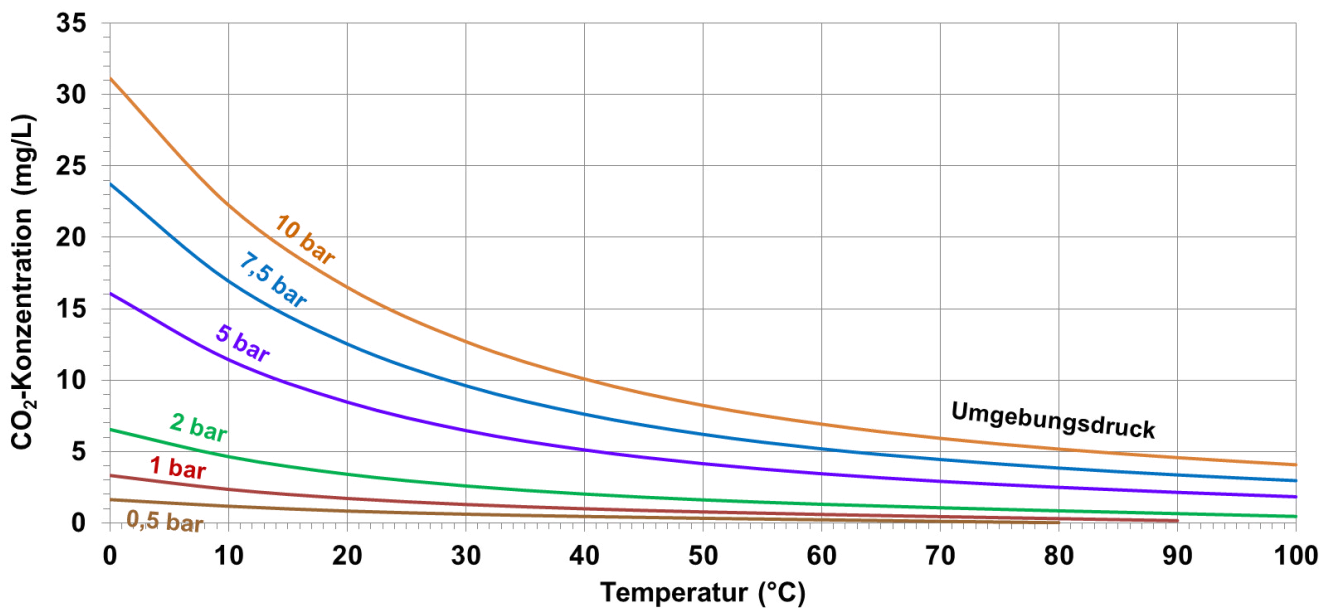


Abb. 20: Wasserlöslichkeit von Kohlendioxid in Abhängigkeit der Temperatur und des Druckes (Daten zusammengestellt aus Carroll et al. 1991).

Durch die zuvor erwähnten Maßnahmen sollte es möglich sein, den Sole-Wärmeübertrager weitgehend mit geringen Foulingraten betreiben zu können. Auch wenn ein Wärmeübertrager gut konstruiert und effektive Verfahren zur Minderung von Fouling eingesetzt werden, ist eine regelmäßige Reinigung unumgänglich, da Ablagerungen so schnell wie möglich entfernt werden sollen (Müller-Steinhagen 2013b, S. 101). Bei den Reinigungsmethoden wird zwischen diskontinuierlichen und kontinuierlichen Verfahren unterschieden. Kontinuierliche Verfahren sind im Betrieb des Wärmeübertragers möglich. Für diskontinuierliche Verfahren muss der Wärmeübertrager zur hydraulischen Reinigung mittels Hochdruck, zur Spülung mit geeigneten Chemikalien, zur Anwendung thermischer Verfahren oder zu manuellen Reinigungsmethoden wie Aufbohren und Abkratzen außer Betrieb genommen werden.

Für den Plattenwärmeübertrager sind in Hinblick auf die erwarteten Ablagerungen chemische Verfahren am geeignetsten. Die Vorteile dieses Verfahrens sind Schnelligkeit, Effizienz, Vermeidung mechanischer Beschädigungen, Wirkung auch an unzugänglichen Stellen und eine geringere Arbeitsintensität. Arbeitsschritte einer chemischen Reinigung sind (Müller-Steinhagen 2013b, S. 102):

- 1) Auswaschen des Wärmeübertragers mit möglichst hoher Strömungsgeschwindigkeit zur Entfernung lockerer oder abgelöster Ablagerungen.
- 2) Ablagerungen mit einer geeigneten Säure lösen. Salz- oder Schwefelsäure sind verhältnismäßig preisgünstig und bei sachgemäßer Anwendung sicher zu handhaben. Der Säure wird ein Inhibitor zugegeben, um das Rohrmaterial vor Korrosion zu schützen. Wenn sich die Konzentration der zirkulierenden Säure nicht verändert ist der Vorgang abgeschlossen. Die Säure kann erhitzt werden, um höhere Reaktionsraten zu erzielen.
- 3) Erneutes Spülen mit Wasser zur Entfernung der Säure.

Um die Wärmeversorgung durch die Reinigung des Wärmeübertragers nicht zu unterbrechen, könnte der Wärmeübertrager mit mehreren parallel geschalteten Modulen mit jeweils separaten Zu- und Ableitungen konstruiert werden. Bei einer Wartung oder Reinigung wird dann nur ein Modul abgeschaltet und zur Wärmeabgabe stundenlang die restlichen Module zur Verfügung.

---

Kontinuierliche chemische Verfahren, wie zum Beispiel eine Enthärtung, Entfernung kristallbildender Salze oder Zugabe von Ionenaustauschern zur Sole vor Eintritt in den Wärmeübertrager, sind hier hinsichtlich der Kosten für Chemikalien, der Reaktionszeit und des Platzbedarfes für Reaktoren keine ernsthafte Alternative (Müller-Steinhagen 2013b, S. 207/208). Zudem ist die Veränderung der chemischen Beschaffenheit der Thermalsole hinsichtlich einer späteren Einleitung derselben in die Usa oder einer Verspressung in den Untergrund genehmigungsrechtlich problematisch.

Die Reinigung eines Rohrbündelwärmeübertragers kann ebenfalls mit dem oben beschriebenen diskontinuierlichen chemischen Verfahren erfolgen. Durch die Geometrie der Rohrleitungen sind allerdings mindestens zwei kontinuierliche, mechanische Alternativen möglich: erstens der Einbau von Bürsten und zweitens der Einsatz von Schwammkugeln (Müller-Steinhagen 2013b, S. 213-218). Beide Methoden zielen darauf ab, frisch angehaftetes Material durch Scherung zu lockern und durch die Strömung fortreißen zu lassen, ehe die Kristalle weiter wachsen und stärker an der Rohrwand haften. Bei der Anwendung von Bürsten ist regelmäßig eine Strömungsumkehr erforderlich. Sowohl Bürsten- als auch Schwammkugelverfahren haben sich bei Ablagerungsproblemen bewährt. Es sind allerdings immer wieder hydrochemische Bedingungen bekannt geworden, bei denen die Wartung der Wärmeaustauscher wirtschaftlich nicht sinnvoll ist.

### *Einbau*

Der Bau des Wärmeübertragers in der Sprudelkammer weist im Vergleich zu einer Platzierung im Bohrloch von Sprudel XVII einige Vorteile auf. Erstens kann der Sole-Kompaktwärmeübertrager modular gebaut werden. Zunächst auf vorhandene Wärmeabnehmer dimensioniert, ist der Wärmeübertrager bei zusätzlichen Abnehmern jederzeit erweiterbar. Sollte eine weitere Bohrung abgeteuft werden, ist es möglich, diese an den Wärmeübertrager in der Sprudelkammer anzuschließen. Zweitens fördert der Gaslift die Thermalsole selbstständig in die Sprudelkammer, ein Pumpen und damit einhergehende Stromkosten werden vermieden. Drittens können die bestehenden Soletanks mit einem Fassungsvermögen von insgesamt 44 m<sup>3</sup> in den Kellern der Badehäuser 2 und 7 nach einer Ertüchtigung als Solespeicher genutzt werden und dienen der Versorgungssicherheit. Jedenfalls sollten die historischen Bestandsleitungen rückgebaut und moderne, gedämmte, sauerstoffdiffusionsdichte Rohrleitungen zwischen Brunnenkopf und Anlagentechnik errichtet werden.

Die Motivation, den Wärmeübertrager im Sprudel XVII zu platzieren rührt daher, der Sole noch im Untergrund die Wärme zu entziehen, dadurch eine Förderung über Tage zu vermeiden und diese zu verpressen, wodurch die Kosten der Entarsenierung entfielen. Diese Lösung weist jedoch einige technische, bauliche und geologische Nachteile auf:

- Ein Wärmeübertrager in der Bohrung ist mit bekannter Technik schwierig zu warten und zu reinigen.
- Eine Erweiterung des Wärmeübertragers mit zusätzlichen Modulen ist kaum zu realisieren.
- Die Verspressung der abgekühlten Sole in den Untergrund erfordert Energie und kann zu hydraulischen Kurzschlüssen im verkarsteten Massenkalk führen.
- Der Gaslift funktioniert möglicherweise nicht bei dem erforderlichen, größeren Bohrdurchmesser, bzw. ist nicht ausreichend, um die Thermalsole durch den Wärmeübertrager zu pressen, so dass Pumpen erforderlich wären.
- Eine CO<sub>2</sub>-Abscheidung vor Verpressung birgt die Gefahr, dass Hohlräumen im Untergrund versintern.
- Insgesamt sind die Investitions- und Betriebskosten für den Wärmeübertrager höher, da eine Schluckbohrung abgeteuft werden muss und zusätzliche Stromkosten anfallen.



## Größe

Platten für Wärmeübertrager sind hinsichtlich Prägertiefe und Muster unterschiedlich prägnant. Die Prägung dient durch Umlenkungen und Verengungen zur Gewährleistung turbulenter Strömungsverhältnisse (Demski 2005, S. 16). Geringe Prägertiefe und kleiner Prägewinkel erhöhen den Wärmedurchgangskoeffizienten und die Druckverluste bei einer gleichzeitigen Abnahme der Tendenz zu turbulentem Fließen (Demski 2005, S. 27/28). Wenn größere Volumenströme zu bewältigen sind ist eine Parallelschaltung von Kanälen erforderlich.

Geschraubte Plattenwärmeübertrager, die typischerweise zum Kühlen oder Erhitzen von Flüssigkeiten eingesetzt werden, lassen sich schnell öffnen, können bei einem Druck von bis zu 25 bar und Temperaturen von -40 bis 180 °C betrieben werden (Demski 2005, S. 41). Geschraubte Wärmeübertrager sind gelöteten oder geschweißten Platten aufgrund der Korrosionsgefahr durch die Thermalsole vorzuziehen.

Gleichstrom ist bezüglich der thermischen Leistung eine sehr ungünstige Stromführung. Im Falle eines Einbaus in der Bohrung könnte bei einer Plattenbauweise diese so gewählt werden, dass fast ausschließlich Gegenstrom vorkommt. Bei einem U-förmigen Rohrbündel-Wärmeübertrager, der in die Bohrung eingehängt wird, ist es unvermeidlich, dass ein Schenkel unter Gleichstrombedingungen arbeiten muss.

Die Berechnungen der Fläche und der Leistung der Wärmeübertrager erfolgen gemäß des Verfahrens im VDI-Wärmeatlas (Roetzel & Spang 2013a) für die drei in Tabelle 10 ausgewiesenen Ansätze. Der Wärmedurchgangskoeffizient des Plattenwärmeübertragers wird mit 2.500 W/m<sup>2</sup>/K, die des Rohrbündelwärmeübertragers mit 1.000 W/m<sup>2</sup>/K veranschlagt. Das Wasser im Sekundärkreislauf weist den identischen Volumen- bzw. Massenstrom der Thermalsole auf. Es wird deutlich, dass der Plattenwärmeübertrager zur identischen Wärmeleistung des Rohrbündelwärmeübertragers lediglich 36 oder 37 % der Fläche benötigt (Tab. 13). Wie an den Soleaustrittstemperaturen deutlich wird, kann die Wärmeleistung der Wärmeübertrager durch eine Vergrößerung der Fläche noch weiter erhöht werden. Allerdings wird dabei das Verhältnis zwischen Leistung und Fläche immer ungünstiger. Umgekehrt kann bei geringfügigen Leistungseinbußen die Fläche mitunter erheblich reduziert werden.

Tab. 13: Ergebnisvergleich der Auslegung des Platten- und Rohrbündelwärmeübertragers.

Wärmeübertrager	Kennwert	Ungünstiger Ansatz	Konservativer Ansatz	Realistischer Ansatz
Platten	Fläche (m <sup>2</sup> )	46	108	217
	Soleaustrittstemperatur (°C)	11,9	11,4	12,6
	Wasseraustrittstemperatur (°C)	26,4	28,9	29,4
	Wärmeleistung (kW)	357	816	1.669
Rohrbündel	Fläche (m <sup>2</sup> )	126	292	601
	Soleaustrittstemperatur (°C)	12,6	12,6	12,6
	Wasseraustrittstemperatur (°C)	27,0	29,5	30,0
	Wärmeleistung (kW)	357	816	1.669

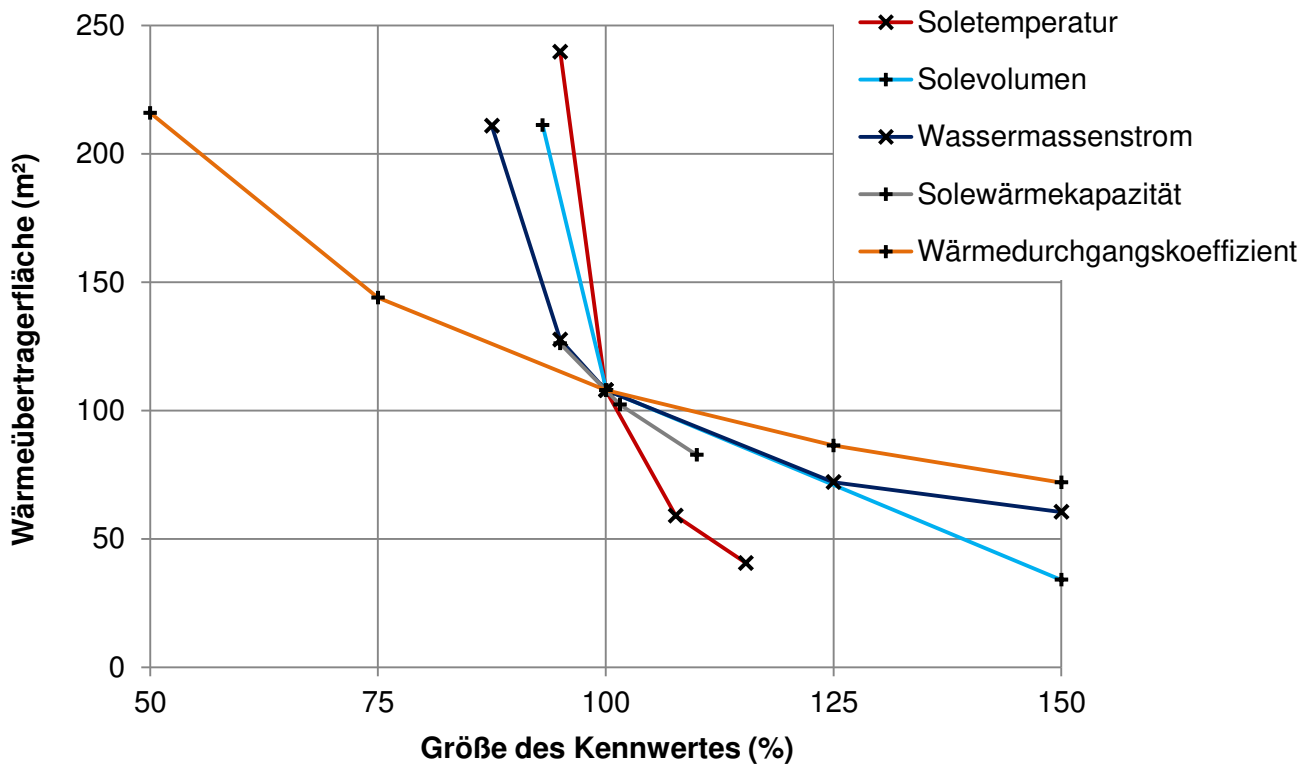


Abb. 21: Veränderung der benötigten Fläche eines Plattenwärmeübertragers bei konstanter Leistung und Variation anderer Kennwerte, 100 % entsprechen den Werten im konservativen Ansatz.

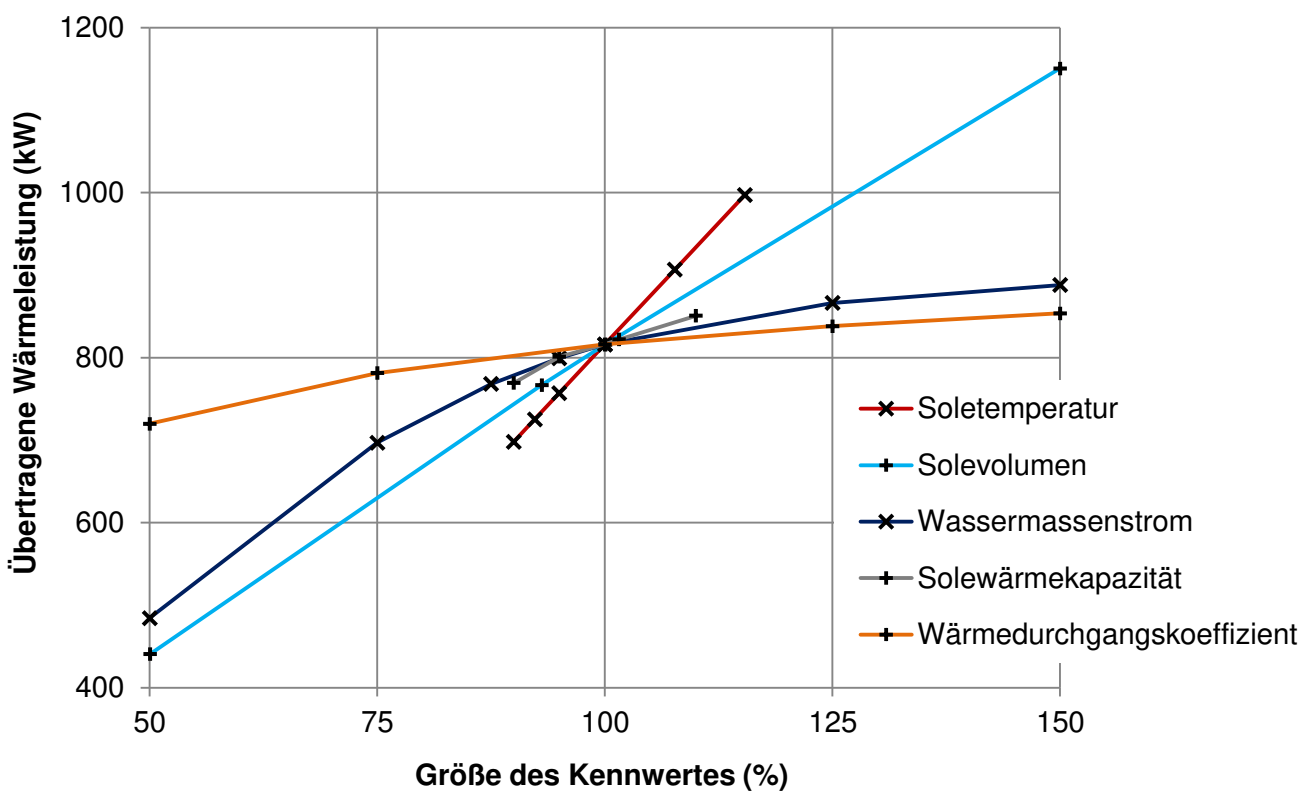


Abb. 22: Leistungsänderung eines Plattenwärmeübertragers bei konstanter Fläche und Variation anderer Kennwerte, 100 % entsprechen den Werten im konservativen Ansatz.

---

Eine Sensitivitätsanalyse der zur Berechnung des Plattenwärmeübertragers eingehenden Kennwerte zeigt, dass die Soletemperatur gefolgt vom Solevolumen die kritischsten Parameter sind (Abb. 21 und Abb. 22). Variationen im Bereich weniger Prozent führen zu einer Verdopplung oder Halbierung der benötigten Fläche. Auch die übertragene Wärmeleistung ist am stärksten von diesen Temperatur- und Volumenänderungen abhängig. Somit sind die geologischen Unsicherheiten das größte Verbesserungspotenzial und zugleich das größte Risiko.

Der Massenstrom des Wassers im Sekundärkreislauf ist der Kennwert mit dem drittstärksten Einfluss. Dieser Kennwert ist allerdings technisch regulierbar und stellt daher kein Risiko dar. Hier geht es vielmehr darum, durch einen geeigneten Wert die Funktionsweise der Wärmeübertragers zu optimieren, insbesondere hinsichtlich der gewünschten Austrittstemperatur im Sekundärkreislauf. Eine Reduzierung des Wassermassenstromes erhöht die benötigte Fläche exponentiell (Abb. 21) und verringert die übertragene Wärmeleistung fast linear (Abb. 22) unter Steigerung der Austrittstemperatur. Eine Steigerung des Massenstromes auf 125 % reduziert die Wärmeübertragerfläche auf 72 % und führt zu einer moderaten Erhöhung der Wärmeleistung, wobei sich die Austrittstemperatur von 28,9 auf 26,1 °C reduziert.

Die Wärmekapazität der Thermalsole ist zwar eine einflussreiche Größe, doch aufgrund der im Vergleich zu den anderen Kennwerten relativ geringen prozentualen Variabilität sind die Unterschiede vernachlässigbar gering. Der Wärmedurchgangskoeffizient ist zwar die mit Abstand unsicherste Größe, allerdings ist der Einfluss derselben auf die Wärmeübertragerfläche selbst bei Änderungen von  $\pm 50\%$  geringer als etwa der Soletemperatur oder des Solevolumens. Die Wärmeleistung des Wärmeübertragers beeinflusst der Wärmedurchgangskoeffizient kaum, so dass die Unsicherheit bei der Abschätzung dieses Kennwertes weniger relevant ist.

Kompakt-Wärmeübertrager weisen unter Beibehaltung der äußeren Geometrie und der Baugröße im Vergleich zu konventionellen Wärmeübertragern eine erhöhte Leistungsdichte auf, die oft mit einer strömungstechnischen Optimierung erreicht wird (Tikana 2005, S. 185). Kakaç und Liu (2002) nennen als Untergrenze eine Oberflächendichte von  $700 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Mit dieser Vorgabe und den berechneten Oberflächen aus Tabelle 13 beträgt das Volumen des Sole-Kompaktwärmeübertragers im ungünstigen, konservativen und realistischen Ansatz  $0,07 \text{ m}^3$ ,  $0,15 \text{ m}^3$  bzw.  $0,31 \text{ m}^3$ . Der Platzbedarf in der Sprudelkammer oder angrenzten Kellerbauten ist dazu mehr als ausreichend, so dass die Fläche bei dieser Lösung keine kritische Größe ist. Bei einem Einbau in eine Bohrung mit einem Durchmesser von 258 mm, wie derzeit im Sprudel XII gegeben, und einem Ringraum von 20 mm würde eine Länge von 2,8 bis 13,1 m benötigt, was technische möglich erscheint. Soll der Wärmeübertrager als Rohrbündel gebaut werden, sind ein Spiralwärmeübertrager (Lentz 2005) oder ein Ringkanalwärmeübertrager (Förster 2005) die besten Optionen.

---

### 4.3.3 Wirtschaftlichkeit

Die Abschätzung des Einsparpotenzials berücksichtigt einmalige Investitionen in die Gebäude des Sprudelhofes mit der Option einer energetischen Sanierung sowie die Stromverbräuche der Wärmepumpe im Sprudelhof. Kapitalmarktkosten, steuerliche Effekte und Preissteigerungen werden vernachlässigt. Die Berechnungen enthalten folgende Annahmen:

- Der Wärmeübertrager ist durchgehend in Betrieb, Ausfälle durch Stillstände sind vernachlässigbar gering.
- Die Leistungszahl der Wärmepumpe zur Beheizung des Sprudelhofes beträgt 4,5 (typischer Wert für Wärmepumpen, vgl. Stober & Bucher 2012, S. 76).
- Entsprechend der derzeit in Bad Nauheim gültigen Preise kostet Wärme 68 €/MWh und Strom inklusive üblicher Vergünstigungen für Großabnehmer 130 €/MWh brutto (Stadtwerke Bad Nauheim 2018, vgl. BMW 2017, S. 39/42/43).
- Die Investitionskosten berücksichtigen Kosten für einen Wärmeübertrager, fünf Wärmepumpen, einen integrierten Pufferspeicher, die Anbindung an die Technikzentrale und Verteilungstechnik für insgesamt 3.880.000 € (Oehlert & Beldermann 2010, S. 26) sowie eine 810.000 € teure Neubohrung von Sprudel XVII (Besprechung am 05.10.2015 im Sprudelhof).
- Die energetische Sanierung beinhaltet einmalige Investitionskosten zur Dachdämmung und Dämmung der Kellerdecke in Höhe von insgesamt 880.000 € (Oehlert & Beldermann 2010, S. 26).
- Mögliche Verkaufserlöse durch den Verkauf von Komponenten, die beim Rückbau des derzeitigen Heiznetzes anfallen sowie Kosten für die Verschließung der Sprudel VII, XII und XIV gehen nicht ein.
- Eine vollständiger Abgabe der überschüssigen Wärme an umliegende Abnehmer zu einem Preis von 68 €/MWh.
- Die CO<sub>2</sub>-Emissionen von Heizöl, Fernwärme und Strom betragen 335, 191 respektive 580 kg/MWh (UBA 2017, S. 10).

Im konservativen Ansatz kann der Sprudelhof Energiekosten im Wert von etwa 300.000 €/a einsparen (Tab. 14). Dies würde die prognostizierten Investitionskosten nach 11 ½ Jahren decken. Im realistischen Ansatz können durch erhöhte Verkaufserlöse der Wärme sogar etwa 810.000 €/a erzielt werden bei einer Amortisationszeit von knapp fünf Jahren. Hingegen unwirtschaftlich ist das Vorhaben der Energieversorgung mittels eines Wärmeübertragers im ungünstigen Ansatz (Tab. 14). Durch die Gewinne in Höhe von circa 135.000 €/a sind die Investitionskosten erst nach 35 Jahren ausgeglichen. Je nach Ansatz können etwa 420 bis 4.270 t/a CO<sub>2</sub>-Emissionen vermieden werden. Im konservativen Szenario können die Kosten für die Entarsenierung durch die hydrothermale Nutzung fast erzielt werden. Gelingt es, die Entarsenierung für 480.000 €/a zu vermeiden, verkürzt sich die Amortisationszeit im ungünstigen, konservativen und realistischen Ansatz auf 31,4, 10,3 oder 4,6 Jahre.

Eine energetische Sanierung der Gebäude des Sprudelhofes ist weder ökologisch noch ökonomisch sinnvoll (Tab. 14), zudem hinsichtlich des Denkmalschutzes problematisch. Bei einer zusätzliche Energiekosteneinsparung von circa 15.000 €/a können die Investitionskosten erst nach über 66 ½ Jahren erreicht werden. Die Vermeidung von CO<sub>2</sub>-Emissionen durch die energetische Sanierung beläuft sich auf 105 t/a und ist im Vergleich zur Vermeidung durch die Umstellung von Fernwärme auf hydrothermale Energie gering.

Tab. 14: Energiekosteneinsparung, Amortisationszeit und Vermeidung von CO<sub>2</sub>-Emissionen mit einem Wärmeübertrager im Sprudelhof Bad Nauheim.

Kennwert	Einheit	Ungünstiger Ansatz	Konservativer Ansatz	Realistischer Ansatz
Arbeit Wärmeübertrager	kW	357	816	1.669
	GWh/a	3,13	7,15	14,62
Einsparung Wärme -ohne energetische Sanierung	€/a	185.000		
-mit energetischer Sanierung		155.000		
Stromkosten Wärmepumpe -ohne energetische Sanierung	€/a	-80.000		
-mit energetischer Sanierung		-65.000		
Verkaufserlöse überschüssige Wärme -ohne energetische Sanierung	€/a	30.000	300.000	810.000
		60.000	330.000	840.000
Bilanz ohne energetische Sanierung und Einsparung der Entarsenierung	€/a	135.000	405.000	915.000
Investitionen	€	4.700.000		
Amortisationszeit	a	35,0	11,5	5,1
Zusätzliche Einsparung mit energetischer Sanierung	€/a	15.000		
Investitionen	€	880.000		
Amortisationszeit	a	66,5		
CO <sub>2</sub> -Einsparung -ohne energetische Sanierung	t/a	420	1.770	4.270
		105		
-zusätzlich mit energetischer Sanierung				

---

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

---

Das energetische Potenzial der deutschen Thermal- und Mineralbäder ist wahrscheinlich viel zu hoch, um es in Zukunft ungenutzt zu lassen. Dabei müssen balneologische Anforderungen keineswegs reduziert oder verändert werden.

Die vorliegende Arbeit gründet auf einem umfangreichen methodischen Teil, der hier nicht im Mittelpunkt steht, sondern ausführlich in Anhang F behandelt wird. Eigene Daten konnten durch umfangreiche Archivrecherchen und die Durchsicht historischer Dokumente ergänzt werden. Somit ist es möglich, bis ins 19. Jahrhundert zurückreichende Zeitreihen zu erstellen. Solche Zeitreihen sind für das Verständnis von Thermalwasserreservoirien sehr wichtig. Darüber hinaus können damit Folgen anthropogener Eingriffe erkannt und die Nachhaltigkeit der geothermalen Erschließung bewertet werden. Dazu wurden unter anderem bekannte grafische Auswertungs- und Darstellungsmethoden weiterentwickelt.

Die zufällig ausgewählten Projektstandorte Bad Nauheim und Bad Soden-Salmünster sind für die Gesamtheit deutscher Standorte nicht repräsentativ. Die hydrochemischen Verhältnisse führen aufgrund hoher Lösungsgehalte, hoher Schwermetall- und Kohlendioxidkonzentrationen zu aufwändigen verfahrenstechnischen Maßnahmen bei Thermalwasserförderung und -handhabung. Trotz dieser bekannten Probleme ist es möglich, naturwissenschaftliche Modelle und verfahrenstechnische Lösungswege zu finden. Die hier entwickelten Ansätze und Lösungen können auf viele andere Standorte, mitunter in abgewandelter Form, auf andere Thermalbäder übertragen werden.

Dadurch, dass der geologische und hydrogeologische Kenntnisstand meist besser ist als „auf der grünen Wiese“ ergeben sich erhebliche wirtschaftliche Vorteile für die energetische Nutzung wenn das Thermalwasserreservoir bereits erschlossen ist. Dies geht einher mit einer Reduzierung der Fündigkeitsrisikos.

Die energetische Nutzung natürlicher hydrothermalen Systeme, die sich durch oberflächennahe Manifestationen und/oder eine bereits erfolgte technische Erschließung auszeichnen, ist möglich, ökonomisch sinnvoll und kann durchaus als Beitrag zur Energiewende verstanden werden. Die dafür ermittelten Abschreibungszeiträume für die Investitionen liegen dabei in Bereichen von unter 10 bis zu 15 Jahren.

Das Pilotprojekt im Tuxer Tal hat nachgewiesen, dass ein Hotelkomplex mit einer Heizarbeit von 1,0 GWh/a versorgt werden kann. Auch der höhere Wärmedarf von Thermalbädern kann unter Umständen hundertprozentig geothermal gedeckt werden, wie das Beispiel der Spessart-Therme in Bad Soden-Salmünster mit einer Arbeit von 5,6 GWh/a zeigt. In Bad Nauheim übersteigt das hydrothermale Potenzial den Bedarf der neuzubauenden Therme um ein Vielfaches, so dass überschüssige Wärme in das Fernwärmenetz eingespeist und benachbarte Großabnehmer bzw. umliegende Stadtteile versorgt werden können. Es ist interessant, dem Gedankenspiel zu folgen, die Energieversorgung öffentlicher Schwimmbäder und Thermen könnten flächendeckend auf Geothermie umgestellt werden. Damit ist es möglich, den theoretischen Beitrag zur Energiewende zu quantifizieren. Dazu bedarf es einer integrierten Herangehensweise und der Zusammenarbeit von

Architekten, Ingenieuren und Naturwissenschaftlern. Nach Carlé (1975) sowie Käß und Käß (2008) existieren in Hessen 14 Orte mit balneologisch genutzten Thermalwasserbohrungen. Bei einer Abkühlung des Thermalwassers auf 10 °C beträgt das hydrothermale Potenzial insgesamt 117 GWh/a (Tab. 15). Beruhend auf den Ergebnissen Bad Nauheims und Bad Soden-Salmünsters können durch eine geothermale Ausbeutung jährlich Energiekosten in Höhe von 5,0 bis 7,3 Mio. € eingespart und 380.000 bis 870.000 t/a Kohlendioxidemissionen vermieden werden. Für sämtliche öffentliche Bäder Deutschlands mit einem Wärmeverbrauch von 5,1 TWh/a – dies entspricht 0,2 % des Primärenergieverbrauchs der Bundesrepublik oder 75 % der Arbeit des stillgelegten Atomkraftwerks Biblis A mit einer elektrischen Leistung von 1,1 GW – ergeben sich Kosteneinsparungen von 218 bis 319 Mio. €/a und CO<sub>2</sub>-Emmissionsreduktionen von 16 bis 38 Mio. t/a.

Tab. 15: Reihung des thermisches Potenzial balneologisch genutzter Thermalwasserbohrungen in Hessen.

Ort	Hydrothermales Potenzial (GWh/a)	Kosteneinsparung (Mio. €/a)	CO <sub>2</sub> -Vermeidung (10 <sup>3</sup> t/a)
Wiesbaden	58,1	2,49 - 3,64	188 - 434
Schlangenbad	17,0	0,73 - 1,06	55 - 127
Bad Nauheim	15,5	0,66 - 0,97	50 - 116
Bad Soden am Taunus	5,5	0,24 - 0,35	18 - 41
Bad Soden-Salmünster	4,1	0,17 - 0,25	13 - 30
Edertal-Bergheim	3,8	0,16 - 0,24	12 - 28
Assmannshausen	3,7	0,16 - 0,23	12 - 27
Herbstein	2,1	0,09 - 0,13	9 - 16
Bad Emstal	2,5	0,11 - 0,16	8 - 19
Bad Homburg v.d.H.	1,8	0,08 - 0,11	6 - 14
Kiedrich	1,2	0,05 - 0,07	4 - 9
Bad König	0,5	0,02 - 0,03	2 - 4
Bad Karlshafen	0,4	0,015 - 0,025	1 - 3
Kassel-Wilhelmshöhe	0,4	0,015 - 0,025	1 - 3
<b>Hessen</b>	<b>117</b>	<b>4,99 - 7,29</b>	<b>379 - 871</b>

Die vorliegenden Daten (Carlé 1975, Käß & Käß 2008) sind meist veraltet, unvollständig und nicht widerspruchsfrei, weshalb die Potenziale für Hessen als Schätzung zu betrachten sind. Unter Federführung der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe wird derzeit eine Datenbank deutscher Thermalwasservorkommen aufgebaut. Der hessische Beitrag erfolgt im Rahmen des Projekts Hessen 3D 2.0 (Bär et al. 2016). Mit dieser Datenbank wird es möglich sein, regionale Karten der Verbreitung, Fließrichtung und chemischen Beschaffenheit von Tiefenwässern zu erzeugen und hydrothermale Potenziale genauer zu bestimmen. Diese sind nicht nur in Bestandsbohrungen der Kohlenwasserstoffexploration, des Bergbaus oder der Balneologie, sondern auch durch Neuerschließungen zu erwarten. Die Beispiele aus Paris und München zeigen, dass eine energetische Nutzung hydrothermalen Vorkommen im industriellen Maßstab möglich und erfolgreich ist.

---

## 6. Literaturverzeichnis

---

- Adam C, Gläßer W & Hölting B (2000): Hydrogeologisches Wörterbuch. Enke, Stuttgart, 1. Auflage, 311 Seiten.
- Ahrens O, Beckert S, Franke T, Grove-Smith J, Hitz A, Horstmann W, Kah O, Koch G, Krick B, Ostermann U, Peper S, Pöter M, Schulz T & Bramey F (2011): Integrale Planung für die Realisierung eines öffentlichen Hallenbades mit Konzepten der Passivhaustechnologie. Endbericht, 136 Seiten.
- Appelo CAJ & Postma D (2007): Geochemistry, groundwater and pollution. Balkema Publishers, Leiden, 2. Auflage, 649 Seiten.
- Aqion (2017a): Hydrochemie. <http://www.aqion.de/>, zuletzt aufgerufen am 11.04.2017.
- Aqion (2017b): Ionenbilanzfehler. <http://www.aqion.de/site/20>, zuletzt aufgerufen am 11.04.2017.
- Aqueous Solutions LLC (2017): Geochemist's Workbench, Release 11. [https://www.gwb.com/software\\_overview.php](https://www.gwb.com/software_overview.php), zuletzt aufgerufen am 25.10.2017.
- Arnórsson S (2000): Isotopic and Chemical Techniques in Geothermal Exploration, Development and Use. IAEA, Vienna, 351 Seiten.
- Arnórsson S & Gunnlaugsson E (1985): New gas geothermometers for geothermal exploration – Calibration and application. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49/6, 1307-1325. doi: 10.1016/0016-7037(85)90283-2
- Arnórsson S, Gunnlaugsson E & Svavarsson H (1983): The chemistry of geothermal waters in Iceland – III. Chemical geothermometry in geothermal investigations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47/3, 567-577. doi: 10.1016/0016-7037(83)90278-8
- Arnórsson S, Andréðóttir A, Gunnarsson I & Stefánsson A (1998): New calibration for the quartz and Na/K geothermometers – valid in the range 0-350 °C. *Geoscience Society of Iceland Annual Meeting*, 42-43.
- Bär K, Sippel J, Weinert S, Hintze M, Scheck-Wenderoth M & Sass I (2016): Hessen 3D 2.0: Wärmespeicherung und petrothermale Systeme – Verbundprojekt im Rahmen des 6. Energieforschungsprogrammes der Bundesregierung. 11. Tiefengeothermieforum, Darmstadt, 29.09.2016. [https://www.hessenenergie.de/Downloads/Dl-Nach/dln-tgf/tgf-16/tgf-16-pdfs/05\\_Baer\\_160929.pdf](https://www.hessenenergie.de/Downloads/Dl-Nach/dln-tgf/tgf-16/tgf-16-pdfs/05_Baer_160929.pdf), zuletzt aufgerufen am 06.12.2017.
- Baumgartner A & Reichel E (1975): Die Wasserbilanz, Niederschlag, Verdunstung und Abfluss über Land und Meer sowie auf der Erde im Jahresdurchschnitt. Oldenbourg, München, 179 Seiten.
- Berliner Bäder-Betriebe (2017): Geschäftsbericht 2016. Berliner Bäder-Betriebe (Hrsg.), Berlin, 53 Seiten.
- Beyschlag F (1905): Geologisches Gutachten zu den natürlichen Vorzügen des Solbades Soden-Salmünster. Preußische Geologische Landesanstalt, Berlin, 5 Seiten (Abschrift, unveröffentlicht).
- Blomberg T, Claesson J, Eskilson P, Hellström G & Sanner B (2017): Earth Energy 548 Designer – EED, Version 4.14 vom 4.02.2017. [http://www.buildingphysics.com/index-549\\_filer/Page1099.htm](http://www.buildingphysics.com/index-549_filer/Page1099.htm)
- BMUB (2014): Aktionsprogramm Klimaschutz 2020 – Kabinettsbeschluss vom 3. Dezember 2014. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (Hrsg.), Berlin, 83 Seiten.



- 
- BMUB (2016): Klimaschutzplan 2050 – Klimaschutzpolitische Grundsätze und Ziele der Bundesregierung. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (Hrsg.), Berlin, 91 Seiten.
- BMWE (2017): Energiedaten: Gesamtausgabe – Stand Oktober 2017. Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (Hrsg.), Berlin, 63 Seiten.
- Bode F (1847): Das Soolbad Nauheim. Bericht der Oberhessischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Gießen 1, 41-44.
- BRGM (2004): Synthèse bibliographique des géothermomètres chimiques appliqués aux eaux géothermales. BRGM/RP-52430-FR, 80 Seiten. <http://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-52430-FR.pdf>, zuletzt aufgerufen am 20.12.2017.
- Bromeis C (1848): Der grosse Soolsprudel zu Nauheim. Bericht der Wetterauschen Gesellschaft für die gesammte Naturkunde zu Hanau 1846/47, 47-78.
- Bunsen R (1841): Über die Nauheimer Thermalquellen. Studien des Göttingischen Vereins Bergmännischer Freunde 4, 361-365.
- Butscher C, Huggenberger P, Auckenthaler A & Bänninger D (2011): Risikoorientierte Bewilligung von Erdwärmesonden. Grundwasser 16, 13-24. doi: 10.1007/s00767-010-0154-5
- BUWAL (2003): Praxishilfe Grundwasserprobenahme. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (Hrsg.), Bern, 82 Seiten.
- Carlé W (1975): Die Mineral- und Thermalwässer von Mitteleuropa – Geologie, Chemismus, Genese. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 643 Seiten.
- Carroll JJ, Slupsky JD & Mather AE (1991): The Solubility of Carbon dioxide in Water at Low Pressure. Journal of Physical and Chemical Reference Data 20, 1201-1209. doi: 10.1063/1.555900
- Caulk RA & Tomac I (2017): Reuse of abandoned oil and gas wells for the geothermal energy production. Renewable Energy 112, 388-397. doi: 10.1016/j.renene.2017.05.042
- Chelius C (1905): Geologischer Führer durch den Vogelsberg seine Bäder und Mineralquellen – Roths illustrierte Führer Nr. 6. Roth, Gießen, 122 Seiten.
- Chen JL, Wilson CR & Tapley BD (2006): Satellite Gravity Measurements Confirm Accelerated Melting of Greenland Ice Sheet. Science 313, 1958-1960. doi: 10.1126/science.1129007
- Cheng S (1988): Trilinear Diagram Revisited: Application, Limitation, and an Electronic Spreadsheet Program. Groundwater 26/4, doi: 10.1111/j.1745-6584.1988.tb00417.x
- Chilingar GV (1956): Durov's Classification of Natural Waters and Chemical Composition of Atmospheric Precipitation in USSR: A Review. Transactions American Geophysical Union 37/2, 193-196, doi: 10.1029/TR037i002p00193.
- Collins WD (1923): Graphic Representation of Water Analyses. Industrial and Engineering Chemistry 15/4, 394. doi: 10.1021/ie50160a030
- Crutzen PJ (2002): Geology of Mankind. Nature 415, 23. doi: 10.1038/415023a
- Crutzen PJ & Stoermer EF (2000): The Anthropocene. Global Change Newsletter (IGBP) 41, 17-18.
- Dalmady Zv (1927): Zur graphischen Darstellung der chemischen Zusammensetzung der Mineralwasser. Zeitschrift für die gesamte physikalische Therapie 34, 144-148.

- 
- Demski H-O (2005): Kompakt-Wärmeübertrager – Bauarten, Materialien, Anwendungen. Publico Publications, Essen, 376 Seiten.
- Deutsches Kupferinstitut (2005): Cu-DHP. Deutsches Kupferinstitut (Hrsg.), Düsseldorf, 13 Seiten.  
[https://www.kupferinstitut.de/fileadmin/user\\_upload/kupferinstitut.de/de/Documents/Shop/Verlag/Downloads/Werkstoffe/Datenblaetter/Kupfer/Cu-DHP.pdf](https://www.kupferinstitut.de/fileadmin/user_upload/kupferinstitut.de/de/Documents/Shop/Verlag/Downloads/Werkstoffe/Datenblaetter/Kupfer/Cu-DHP.pdf), zuletzt aufgerufen am 20.12.2017.
- DGB (2017): Bäderatlas. Deutsche Gesellschaft für das Badewesen e. V. (Hrsg.), Essen. Onlinekarte:  
<http://www.baederatlas.com/>, zuletzt aufgerufen am 26.10.2017.
- DIN 1301-1 (2010): Einheiten – Teil 1: Einheitenamen, Einheitenzeichen. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 14 Seiten.
- DIN 4046 (1983): Wasserversorgung – Begriffe, Technische Regel des DVGW. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 27 Seiten.
- DIN 4049-3 (1994): Hydrogeologie – Teil 3: Begriffe zur quantitativen Hydrogeologie. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 80 Seiten.
- DIN 17869 (2010): Bänder und Bleche aus Titan und Titanlegierungen – Technische Lieferbedingungen. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 23 Seiten.
- DIN 19643-1 (2012): Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser – Teil 1: Allgemeine Anforderungen. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 62 Seiten.
- DIN 38402-62 (2014): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Allgemeine Angaben – Plausibilitätskontrolle von Analysedaten durch Ionenbilanzierung. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 10 Seiten.
- DIN EN 1652 (1998): Kupfer und Kupferlegierungen – Platten, Bleche, Bänder, Streifen und Ronden zur allgemeinen Verwendung. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 34 Seiten.
- DIN EN 12451 (2012): Kupfer und Kupferleitungen – Nahtlose Rundrohre für Wärmetauscher. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 22 Seiten.
- DIN EN 12831-1 (2017): Energetische Bewertung von Gebäuden – Verfahren zur Berechnung der Norm-Heizlast – Teil 1: Raumheizlast, Modul M3-3. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 99 Seiten.
- DIN EN ISO 5667-3 (2013): Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 3: Konservierung und Handhabung von Wasserproben. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 56 Seiten.
- DIN EN ISO 5667-6 (2016): Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 6: Anleitung zur Probenahme aus Fließgewässern. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 37 Seiten.
- DIN EN ISO 5667-14 (2016): Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 14: Anleitung zur Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle bei der Entnahme und Handhabung von Wasserproben. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 44 Seiten.
- DIN EN ISO 80000-3 (2013): Größen und Einheiten – Teil 3: Raum und Zeit. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 25 Seiten.
- Döll P (2009): Vulnerability to the impact of climate change on renewable groundwater resources: a global-scale assessment. Environmental Research Letters 4, 035006.  
doi: 10.1088/1748-9326/4/3/035006

- 
- Dombrowski HJ (1960): Balneobiologische Untersuchungen der Nauheimer Quellen. Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde, Infektionskrankheiten und Hygiene 178, 83-90.
- DTV & DHV (2005): Begriffsbestimmungen – Qualitätsstandards für die Prädikatisierung von Kurorten, Erholungsorten und Heilbrunnen. Flöttmann Verlag, Gütersloh, 12. Auflage, 96 Seiten.
- Durov SA (1948): Classification of natural waters and graphical representation of their composition. Doklady Akademii Nauk SSSR 59, 87-90.
- DVWK 128 (1992): Entnahme und Untersuchungsumfang von Grundwasserproben. Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e. V. (Hrsg.), Berlin, 36 Seiten.
- Energieagentur NRW (2012): Klimaschutz made in NRW: Energieeffizienz in Schwimmbädern. Energieagentur NRW (Hrsg.), Wuppertal, 34 Seiten.
- EG (1998): Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft L330/32 – L330/54 DE, 23 Seiten.
- Ellis EC & Haff PK (2009): Earth Science in the Anthropocene: New Epoch, New Paradigm, New Responsibilities. Eos 90/49, 473-474. doi: 10.1029/2009EO490006
- Eriksen M, Lebreton LCM, Carson HS, Thiel M, Moore CJ, Borerro JC, Galgani F, Ryan PG & Reisser J (2014): Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. PLOS One, doi: org/10.6084/m9.figshare.1015289
- Förster H (2005): Ringkanal-Wärmeübertrager. In: Demski H-O (Hrsg.): Kompakt-Wärmeübertrager – Bauarten, Materialien, Anwendungen. Publico Publications, Essen, S. 122-132.
- Fouillac C & Michard G (1981): Sodium/Lithium ratio in water applied to the geothermometry of geothermal waters. Geothermics 10/1, 55-70. doi: 10.1016/0375-6505(81)90025-0
- Fournier RO (1977): Chemical Geothermometer and Mixing Models for Geothermal Systems. Geothermics 5/1-4, 41-50. doi: 10.1016/0375-6505(77)90007-4
- Fournier RO (1979): A Revised Equation for the Na/K Geothermometer. Geothermal Resources Council Transactions 3, 221-224.
- Fournier RO & Potter RW (1979): Magnesium correction to the Na-K-Ca chemical geothermometer. Geochimica et Cosmogenica Acta 43/9, 1543-1550. doi: 10.1016/0016-7037(79)90147-9
- Fournier RO & Truesdell AH (1973): An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. Geochimica et Cosmochimica Acta 37/5, 1255-1275. doi: 10.1016/0016-7037(73)90060-4
- Frankfurter Rundschau (2017): Sprudelhof in Bad Nauheim – Sprudelhof-Areal erhält ein neues Antlitz, Online-Artikel erschienen am 12.11.2017. <http://www.fr.de/rhein-main/sprudelhof-in-bad-nauheim-sprudelhof-areal-erhaelt-ein-neues-antlitz-a-1385264>, zuletzt aufgerufen am 16.01.2018.
- Furtak H & Langguth HR (1967): Zur hydrochemischen Kennzeichnung von Grundwässern und Grundwassertypen mittels Kennzahlen. Mémoires (IAH Congress of Hannover 1965) 7, 89-96.
- Gehring M & Loksha V (2012): Geothermal Handbook: Planning and Financing Power Generation. The International Bank of Reconstruction (Hrsg.), Energy Sector Management Assistance Program, Technical Report 002/12, 150 Seiten.
- Giggenbach WF (1988): Geothermal solute equilibria. Geochimica et Cosmochimica Acta 52/12, 2693-2711. doi: 10.1016/0016-7037(88)90143-3

- 
- Grönke L (1962): Der Friedrich Wilhelm-Sprudel von Bad Nauheim, Seine Erbohrung und Neuverrohrung. Heilbad und Kurort, Zeitschrift für das gesamte Bäderwesen 10, 206-208.
- Hessischer Landtag (2005): Antrag der Landesregierung betreffend Hessisches Staatsbad Bad Nauheim. Hessischer Landtag (Hrsg.), Drucksache 16/3838, Wiesbaden, 2005, 5 Seiten.
- Hill RA (1942): Salts in Irrigation Water. Transactions of the American Society of Civil Engineers 107, 1478-1518.
- HLUG (2013): Klima – Jahressumme Wasserbilanz 1981 – 2010 als 30-Jahresmittel. Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Wiesbaden. Zuletzt aufgerufen am 08.12.2017: [http://atlas.umwelt.hessen.de/servlet/Frame/atlas/klima/wasserbilanz/d\\_7\\_1\\_1.htm](http://atlas.umwelt.hessen.de/servlet/Frame/atlas/klima/wasserbilanz/d_7_1_1.htm)
- Hoffmann G (2017): Warum das Anthropozän nicht als neue geochronologische Epoche taugt. German Journal of Geology 168/1, 3-7. doi: 10.1127/zdgg/2017/0048
- Hölting B (1977): Bemerkungen zur Herkunft der Salinarwässer am Taunusrand. Geologisches Jahrbuch Hessen 105, 211-221.
- Hölting B (1981): Vorkommen und Verbreitung von tiefen Grundwässern des Na<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-Typs in Hessen. Geologisches Jahrbuch Hessen 109, 139-146.
- Hölting B & Coldewey WG (2013): Hydrogeologie – Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie. Springer Spektrum, Berlin/Heidelberg, 8. Auflage, 438 Seiten.
- Homuth S, Götz AE & Sass I (2014): Lithofacies and depth dependency of thermo- and petrophysical rock parameters of the Upper Jurassic geothermal carbonate reservoir of the Molasse Basin. German Journal of Geosciences 165/3, 469-486. doi: 10.1127/1860-1804/2014/0074
- HWG (2010): Hessisches Wassergesetz vom 14. Dezember 2010. Gesetz- und Verordnungsblatt für das Land Hessen, Teil I – 23. Dezember 2010, S. 548-583.
- IAEA (1981): Stable Isotope Hydrogeology – Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle. Technical Report Series 210, 1-339.
- IAEA (1983): Isotope Techniques in the Hydrogeological Assessment of Potential Sites for the Disposal of High-Level Radioactive Wastes. Technical Report Series 228, 1-151.
- IAEA (n.d.): Groundwater Sampling Procedures for Isotope Hydrology. IAEA Water Resources Programme (Hrsg.), Wien, 8 Seiten. Zuletzt aufgerufen am 08.12.2017: [http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/documents/other/Sampling\\_booklet\\_web.pdf](http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/documents/other/Sampling_booklet_web.pdf)
- IPCC (2014): Climate Change 2014 – Synthesis Report – Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC, Genf, 151 Seiten.
- Jacob-Freitag S (2012): Hallenbad Lippe in Lünen. Sport Bäder Freizeit Bauten 52/3, 38-44.
- Kakaç S & Liu H (2002): Heat exchangers – selection, rating, and thermal design. CRC Press, Boca Raton, 501 Seiten.
- Käß W & Käß H (2008): Deutsches Bäderbuch – Zweite Auflage. Schweizerbart, Stuttgart, 1232 Seiten.
- Keppler H (2014): Earth's deep water reservoir. Nature 507, 174-175. doi: 10.1038/507174a
- KfW (2017): KfW-Kommunalpanel 2017. KfW Bankengruppe, Frankfurt, 34 Seiten.

- 
- Kharaka YK & Mariner RH (1989): Chemical Geothermometers and Their Application to Formation Waters from Sedimentary Basins. In: Naeser ND & McCulloh TH (Hrsg.): Thermal History of Sedimentary Basins. Springer, New York, 99-117.
- Kharaka YK, Lico MS & Law LM (1982): Chemical geothermometers applied to formation waters, Gulf of Mexico and California Basins. AAPG Bulletin 66/5, 588.
- Kirnbauer T, Wagner T, Taubald H & Bode M (2012): Post-Variscan hydrothermal vein mineralization, Taunus, Rhenish Massif (Germany): Constraints from stable and radiogenic isotope data. Ore Geology Review 48, 239-257. doi:10.1016/j.oregeorev.2012.03.010
- Kolesar PT & Degraff JV (1978): A Comparison of the Silica and Na-K-Ca Geothermometers for Thermal Springs in Utah. Geothermics 6/3-4, 221-226. doi: 10.1016/0375-6505(77)90030-X
- Kümmerle E (1976): Erläuterungen zur Geologischen Karte von Hessen 1 : 25 000 Blatt Nr. 5618 Friedberg. Hessisches Landesamt für Bodenforschung (Hrsg.), Wiesbaden, 247 Seiten.
- Kunstmann H, Fröhle P, Hattermann FF, Marx A, Smiatek G & Wanger C (2017): Wasserhaushalt. In Brasseur GP, Jacob D & Schuck-Zöller S (Hrsg.): Klimawandel in Deutschland – Entwicklung, Folgen, Risiken und Perspektiven. Springer Spektrum, Berlin, 348 Seiten.
- Langelier WF & Ludwig HF (1942): Graphical Methods for Indicating the Mineral Character of Natural Waters. Journal of the American Water Works Association 34/3, 335-352.
- Lehr C & Sass I (2014): Thermo-optical parameter acquisition and characterization of geologic properties: a 400-m deep BHE in a karstic alpine marble aquifer. Environmental Earth Sciences 72, 1403-1419. doi: 10.1007/s12665-014-3310-x
- Lentz M (2005): Spiralwärmeübertrager. In: Demski H-O (Hrsg.): Kompakt-Wärmeübertrager – Bauarten, Materialien, Anwendungen. Publico Publications, Essen, S. 108-120.
- Lepsius R (1900): Festschrift zur Weihe des neuen Soolsprudels zu Bad Nauheim. Großherzogliches Ministerium der Finanzen, Abteilung für Forst- und Kameralverwaltung (Hrsg.), Darmstadt, 37 Seiten.
- Leschik G (1956): Sporen aus dem Salzton des Zechsteins von Neuhof (bei Fulda). Palaeontographica B, 100/4-6, 122-142.
- Loges A, Wagner T, Kirnbauer T, Göb S, Bau M, Berner Z & Markl G (2012): Source and origin of active and fossil thermal spring systems, northern Upper Rhine Graben, Germany. Applied Geochemistry 27, 1153-1169. doi:10.1016/j.apgeochem.2012.02.024
- Ludwig R (1855a): Die Sprudelquellen zu Nauheim. Bericht der Oberhessischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Gießen 5, 42-47.
- Ludwig R (1855b): Einige ergänzende und erläuternde Bemerkungen über die Sprudel zu Nauheim, mit Beziehungen auf die Schrift des Bergeleven Otto Weiss „die Nauheimer grossen Sprudel etc.“. Bericht der Oberhessischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Gießen 5, 66-70.
- Mattheß G (1994): Die Beschaffenheit der Grundwassers – Lehrbuch der Hydrogeologie Band 2. Gebrüder Borntraeger, Berlin/Stuttgart, 3. Auflage, 499 Seiten.
- Merritts D, Walter R, Rahnis M, Hartranft J, Cox S, Gellis A, Potter N, Hilgartner W, Langland M, Manion L, Lippincott C, Siddiqui S, Rehman Z, Scheid C, Kratz L, Shilling A, Jenschke M, Datin K, Cranmer E, Reed A, Matuszewski D, Voli M, Ohlson E, Neugebauer A, Ahamed A, Neal C, Winter A

- & Becker S (2011): Anthropocene streams and base-level controls from historic dams in the unglaciated mid-Atlantic region, USA. *Philosophical Transactions of the Royal Society A* 369, 976-1009. doi: 10.1098/rsta.2010.0335
- Michel G (1997): Mineral- und Thermalwässer – Allgemeine Balneologie – Lehrbuch der Hydrogeologie Band 7. Gebrüder Borntraeger, Berlin/Stuttgart, 398 Seiten.
- Michels F (1926): Der Ursprung der Mineralquellen des Taunus. *Aus Natur und Museum* 56/8, 225-238.
- Min/TafelWV (1984): Mineral- und Tafelwasser-Verordnung vom 1. August 1984 (BGBl. I S. 1036), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 22. Oktober 2014 (BGBl. I S. 1633) geändert worden ist. Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz (Hrsg.), 16 Seiten.
- Mitrovic J (2002): Wärmeübertragerrohre – Rohrtypen, Werkstoffe, Eigenschaften, Verarbeitung. Publico Publications, Essen, 341 Seiten.
- Molano C (2011): Spread sheet for Piper diagram. Zuletzt aufgerufen am 07.08.2017: [https://sites.google.com/a/hidrogeocol.com.co/carlos\\_molano/Home](https://sites.google.com/a/hidrogeocol.com.co/carlos_molano/Home)
- Müller-Steinhagen H (2013a): C4 Verminderung der Ablagerungsbildung in Wärmeübertragern. In: VDI-GVC (Hrsg.): VDI-Wärmeatlas, 11. bearbeitete und erweiterte Auflage. Springer Vieweg, Berlin, S. 85-89.
- Müller-Steinhagen H (2013b): Wärmeübertrager-Reinigungssysteme – Verfahren zur Verminderung und Beseitigung von Ablagerungen und Verschmutzungen. 2. Auflage, Publico Publications, Essen, 399 Seiten.
- Oehlert S & Beldermann N (2010): Sanierung Sprudelhof, Bad Nauheim – Energetische Sanierung, Gebäude für Kulturelle Zwecke, Gewerbe, Handel, Lager etc. – Konzeptstudie für die Heizwärmeversorgung durch die Thermalquellen. Gerber Ingenieurgesellschaft Energieeffiziente Gebäude mbH, Darmstadt, 39 Seiten.
- Oki T & Kanae S (2006) Global Hydrological Cycles and World Water Resources. *Science* 313, 1068-1072. doi: 10.1126/science.1128845
- Ott VR & Dombrowski HJ (1959): Mikrofossilien in den Mineralquellen zu Bad Nauheim. *Notizblatt des Hessischen Landesamtes für Bodenforschung* 87, 415-416.
- Pearson DG, Brenker FE, Nestola F, McNeill J, Nasdala L, Hutchison MT, Matveev S, Mather K, Silversmit G, Schmitz S, Vekemans B & Vincze L (2014): Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond. *Nature* 507, 221-224. doi: 10.1038/nature13080
- Peschel J (2005): Verschraubte Plattenwärmeübertrager. In: Demksi H-O (Hrsg.): *Kompakt-Wärmeübertrager – Bauarten, Materialien, Anwendungen*. Publico Publications, Essen, S. 40-46.
- Piper AM (1944): A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Transactions, American Geophysical Union* 25, 914-928, doi: 10.1029/TR025i006p00914
- Ray RK & Mukherjee R (2008) Reproducing the Piper Trilinear Diagram in Rectangular Coordinates. *Groundwater* 46/6, 893-896. doi: 10.1111/j.1745-6584.2008.00471.x
- Reul K (1989): Gutachten des Hessischen Landesamtes für Bodenforschung zur Festsetzung des Heilquellenschutzgebietes qualitativer Art für die staatlich anerkannten Heilquellen in Bad Soden-Salmünster, Main-Kinzig-Kreis. Wiesbaden, 94 Seiten (unveröffentlicht).

- 
- Roetzel W & Spang B (2013a): C1 Berechnung von Wärmeübertragern. In: VDI-GVC (Hrsg.): VDI-Wärmeatlas, 11. bearbeitete und erweiterte Auflage. Springer Vieweg, Berlin, S. 37-73.
- Roetzel W & Spang B (2013b): C3 Typische Werte von Wärmedurchgangskoeffizienten. In: VDI-GVC (Hrsg.): VDI-Wärmeatlas, 11. bearbeitete und erweiterte Auflage. Springer Vieweg, Berlin, S. 85-89.
- Röhr C (2006): Geologische Karte des Oberrheingrabens. Zuletzt aufgerufen am 01.12.2017: [http://www.oberrheingraben.de/Graben/Geologische\\_Karte.htm](http://www.oberrheingraben.de/Graben/Geologische_Karte.htm)
- Rühaak W, Steiner S, Welsch B & Sass I (2015): Prognosefähigkeit numerischer Erdwärmesondenmodelle. Grundwasser 20, 243-251. doi: 10.1007/s00767-015-0305-9
- Salameh E & Rimawi O (1984): Isotopic Analyses and Hydrochemistry of the Thermal Springs along the Eastern Side of the Jordan Dead Sea-Wadi Araba Rift Valley. Journal of Hydrology 73, 129-145. doi: 10.1016/0022-1694(84)90036-2
- Santoyo E & Díaz-González L (2010): Improved Proposal of the Na/K-Geothermometer to Estimate Deep Equilibrium Temperatures and their Uncertainties in Geothermal Systems. Proceedings World Geothermal Congress 2010, 9 Seiten.
- Sass I & Götz AE (2012): Geothermal reservoir characterization: a thermofacies concept. Terra Nova 24, 142-147. doi: 10.1111/j.1365-3121.2011.01048.x
- Sass I, Brehm D, Coldewey WG, Dietrich J, Klein R, Kellner T, Kirschbaum B, Lehr C, Marek A, Mielke P, Müller L, Panteleit B, Pohl S, Porada J, Schiessl S, Wedewardt M & Wesche D (2015): Empfehlungen Oberflächennahe Geothermie – Planung, Bau, Betrieb und Überwachung – EA Geothermie. Ernst & Sohn, Berlin, 290 Seiten.
- Sass I, Heldmann C-D & Lehr C (2016a): Erschließung eines Marmorkarstvorkommens als mitteltiefer Erdwärmesondenspeicher im Tuxertal, Tirol. Grundwasser 21/2, 137-145. doi: 10.1007/s00767-016-0327-y
- Sass I, Weinert S & Bär K (2016b): Success rates of petroleum and geothermal wells and their impact on the European geothermal industry. Swiss Bulletin for Applied Geology 21/2, 57-66.
- Sass I, Lehr C, Egert R, Heldmann C-D & Schäffer R (2016c): Design Parameters for Middle Deep Borehole Exchanger Storage Systems. GeoTirol 2016, Innsbruck, 25.-28.09.2016. Abstract Volume, p. 297.
- Saunus C (2005): Schwimmbäder: Planung – Ausführung – Betrieb. Kramer Verlag, Düsseldorf, 5. Auflage, 836 Seiten.
- Schäffer R (2012): Hydrogeologische und geothermische Untersuchungen der Heilquellen und Heilbrunnen Bad Soden-Salmünsters. Unveröffentlichte Diplomarbeit, TU Darmstadt, Darmstadt, 114 Seiten.
- Schäffer R, Heldmann C-D & Sass I (2014): Hydrogeologische Erkundung eines alpinen Marmorkarstvorkommens zur geothermalen Nutzung. FH-DGG Tagung 28.-31.05.2014, Bayreuth. Bayreuther Forum Ökologie 118, 77.
- Scharpff H-J (1972): Die Mineralwässer der Wetterau (Hessen) – Hydrogeologische und hydrochemische Untersuchungen im Niederschlagsgebiet der Nidda. Dissertation, TH Darmstadt, 256 Seiten.

- 
- Scharpff H-J (1976): Hydrogeologie. In: Hessisches Landesamt für Bodenforschung (Hrsg.): Erläuterungen zur Geologischen Karte von Hessen 1 : 25 000 Blatt Nr. 5618 Friedberg, S. 115-150.
- Schneider U, Finger P, Meyer-Christoffer A, Rustemeier E, Ziese M & Becker A (2017): Evaluating the Hydrological Cycle over Land Using the Newly-Corrected Precipitation Climatology from the Global Precipitation Climatology Centre (GPCC). *Atmosphere* 8/3, 52. doi: 10.3390/atmos8030052
- Schoeller H (1938): Notions sur la corrosion interne des canalisations d'eau. *Annales des Ponts et Chaussées* 138/2, 199-282.
- Schreiber F (1857): Die neue Fassung und das Verhalten des Soolsprudels Nr. VII in Nauheim. *Notizblatt des Vereins für Erdkunde und verwandte Wissenschaften zu Darmstadt* 1857/6, 41-45.
- Schulte DO, Rühaak W, Welsch B & Sass I (2016): BASIMO – borehole heat exchanger array simulation and optimization tool. *Energy Procedia* 97, 210-17. doi: 10.1016/j.egypro.2016.10.057
- Sibum H (2005): Titan – der Werkstoff für höchste Ansprüche. In: Demski H-O (Hrsg.): *Kompakt-Wärmeübertrager – Bauarten, Materialien, Anwendungen*. Publico Publications, Essen, S. 200-212.
- Simler R (2017): Setup\_Diagrammes Version 6.51: <http://www.lha.univ-avignon.fr/LHA-Logiciels.htm>, zuletzt aufgerufen am 07.08.2017
- Simon W (2017): *Das Bad Nauheim Desaster – Die unendliche Geschichte seines Thermalbades – Ein ortsgeschichtlicher Beitrag*. BoD-Books on Demand, Norderstedt, 200 Seiten.
- Stadtwerke Bad Nauheim (2018): Preise für den Stromtarif „SWBN.MeinStrom“ gültig ab 01.01.2018 und für Fernwärme im Wohngebiet „Am Goldstein“ gültig ab 01.10.2017. Zuletzt aufgerufen am 05.01.2018: <https://www.stadtwerke-bad-nauheim.de/energieprodukte/stromanbieter.html> sowie <https://www.stadtwerke-bad-nauheim.de/energieprodukte/waerme-contracting.html>
- Stiff HA (1951): The Interpretation of Chemical Water Analysis by Means of Patterns. *Journal of Petroleum Technology* 3/10, 15-16, doi: 10.2118/951376-G
- Stober I & Bucher K (2012): *Geothermie*. Springer, Heidelberg, 287 Seiten.
- Stock J & Hölzel G (2008): Entnahme von Wasserproben für die Trinkwasseruntersuchung. DVGW Bildungswerk, Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. (Hrsg.), Bonn, 77 Seiten.
- Sun H, Feistel R, Koch M & Markoe A (2008): New equations for density, entropy, heat capacity, and potential temperature of a saline thermal fluid. – *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Paper* 55: 1304-1310. doi: 10.1016/j.dsr.2008.05.011
- Syvitski JPM, Vörösmarty CJ, Kettner AJ & Green P (2005): Impacts of Humans on the Flux of Terrestrial Sediment to the Global Coastal Ocean. *Science* 308, 376-380. doi: 10.1126/science.1109454
- Tikana L (2005): *Kompakt-Wärmeübertrager aus Kupferwerkstoffen*. In: Demski H-O (Hrsg.): *Kompakt-Wärmeübertrager – Bauarten, Materialien, Anwendungen*. Publico Publications, Essen, S. 182-190.
- TrinkwV (2001): *Trinkwasserverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 10. März 2016 (BGBl. I S. 459), die durch Artikel 4 Absatz 21 des Gesetzes vom 18. Juli 2016 (BGBl. I S. 1666) geändert worden ist*. Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz (Hrsg.), 41 Seiten.
- Truesdell AH (1976): Summary of section III, Geochemical techniques in exploration. *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> UN Symposium in Development and Use of Geothermal Resources* 1, 53-79.



- 
- UBA (2017): Entwicklung der spezifischen Kohlendioxid-Emissionen des deutschen Strommix in den Jahren 1990 – 2016. Umweltbundesamt (Hrsg.), Dessau-Roßlau, 27 Seiten.
- Udluft H (1951): Eine neue Darstellungsweise von Mineralwasser-Analysen. Heilbad und Kurort 3/10, 172-172.
- Udluft H (1953): Über eine neue Darstellungsweise von Mineralwasseranalysen II. Notizblatt des hessischen Landesamtes für Bodenforschung 81, 308-313.
- Udluft H (1957): Zur graphischen Darstellung von Mineralwasseranalysen und von Wasseranalysen. Heilbad und Kurort 9, 173-176.
- Upson JE (1992): Memorial to Arthur M. Piper 1898-1989. Geological Society of America Memorials, 23, 5-8.
- USGS (2015): GW\_Chart (Version 1.29.0.0), zuletzt aufgerufen am 07.08.2017:  
[https://water.usgs.gov/nrp/gwsoftware/GW\\_Chart/GW\\_Chart.html](https://water.usgs.gov/nrp/gwsoftware/GW_Chart/GW_Chart.html)
- VDI 2089-1 (2010): Technische Gebäudeausrüstung von Schwimmbädern – Hallenbäder. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 56 Seiten.
- VDI 2089-2 (2009): Technische Gebäudeausrüstung von Schwimmbädern – Effizienter Einsatz von Energie und Wasser in Schwimmbädern. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 51 Seiten.
- Velicogna I & Wahr J (2006): Measurements of Time-Variable Gravity Show Mass Loss in Antarctica. Science 311, 1754-1756. doi: 10.1126/science.1123785
- Verma MP (2000): Revised Quartz Solubility Temperature Dependence Equation along the Water-Vapor Saturation Curve. Proceedings World Geothermal Congress 2000, 1927-1932.
- Verma SP & Santoyo E (1997): Improved equations for Na/K, Na/Li, and SiO<sub>2</sub> geothermometers by outlier detection and rejection. Journal of Volcanology and Geothermal Research 79/1-2, 9-23. doi: 10.1016/S0377-0273(97)00024-3
- Wefer G (2010) (Hrsg.): Dynamische Erde – Zukunftsaufgaben der Geowissenschaften – Strategieschrift. Senatskommission für Geowissenschaftliche Gemeinschaftsforschung (Geokommission) der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), Bremen, 367 Seiten.
- Werner AD, Bakker M, Post VEA, Vandenbohede A, Lu C, Ataie-Ashtiani B, Simmons CT & Barry DA (2013): Seawater intrusion processes, investigation and management: Recent advances and future challenges. Advances in Water Resources 51, 3-26. doi: 10.1016/j.advwatres.2012.03.004
- Werke Lv (1913): Die Richtung der Nauheimer Thermalquellenspalte, Zeitschrift für praktische Geologie 21, 49-54.
- Zalasiewicz J, Williams M, Smith A, Barry TL, Coe AL, Bown PR, Brenchley P, Cantrill D, Gale A, Gibbard P, Gregory FJ, Hounslow MW, Kerr AC, Pearson P, Knox R, Powell J, Waters C, Marshall J, Oates M, Rawson P & Stone P (2008): Are we now living in the Anthropocene. GSA Today 18/2, 4-8. doi: 10.1130/GSAT01802A.1

---

## **Anhang A – The Thermal Springs of Jordan**

---

Veröffentlicht als:

Schäffer R & Sass I (2014): The thermal springs of Jordan. *Environmental Earth Sciences* 72/1, 171-187. doi: 10.1007/s12665-013-2944-4

---

# The thermal springs of Jordan

Rafael Schäffer · Ingo Sass

Received: 8 May 2013 / Accepted: 8 November 2013 / Published online: 29 November 2013  
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013

**Abstract** The thermal springs alongside Wadi Araba, Dead Sea and Jordan valley, Jordan, were investigated and sampled in a comprehensive field study of 2 weeks. Conventional physicochemical properties were measured in situ; dissolved solids and isotopic composition were analyzed. Two main spring locations on the east side of the Dead Sea were mapped. It became evident, that the hottest springs are among the closest to prominent faults; some springs are controlled by gas lift. Jordan's hot springs are described by means of a broad hydrochemical and physicochemical data set and several figures are presented. Based on their hydrochemistry, the thermal springs are classified into four thermal provinces. Water genesis is discussed. Several geothermometers are applied to estimate reservoir temperatures. Observed discharge rate, water temperature and isotopic composition are compared with data from the literature. Although discharge and water temperature are reported to be constant over the last decades, groundwater overexploitation led to a shift of the isotopic composition, what is documented for the first time in Jordan. Thus, the effect of groundwater mining on Jordan's hot springs can be stated as a fact.

**Keywords** Thermal springs · Hydrochemistry · Physicochemical properties · Isotopic composition · Jordan

## Introduction

The thermal springs along the course of Wadi Araba, the Dead Sea and the Jordan valley have been known to its inhabitants since millennia. Early reference on the presence of hot springs in the ancient land of Seir, the region along both sides of Wadi Araba, is found in the Bible (Genesis 36, 20–24). Without doubt hot springs have always been of economic, political, therapeutic, and religious interest. People from different ages, cultures and traditions used Jordan's thermal water for diverse purposes. Due to its significance Jordan's thermal waters are still a subject of numerous research studies (e.g. Cappacioni et al. 2003; Möller et al. 2006a, b). Hot springs and thermal waters are investigated intensively in other Mediterranean countries (Ben Brahim et al. 2013; Gultekin et al. 2011; Katsanou et al. 2012; Pasvanoglu and Gultekin 2012). Population growth and more extensive agricultural activities led to a continuously growing water demand in the Middle East during the last decades. Enabled through technological progress severe overexploitation of the natural water resources are causing serious environmental changes in Jordan (Margane et al. 2002) as well as in other Middle East Countries (Pasvanoglu 2012; Pasvanoglu et al. 2012). The Northern Jordanian trap basalt aquifers are, for instance, estimated to be depleted completely in about 100 years (Al-Zyoud et al. 2014). The basalt aquifer system is covering nearly 40 % of the Jordanian area and the drawdown could be observed in the whole system (Al-Zyoud 2012). A prominent example is the drawdown of the Dead Sea from 392 m in 1958 down to 420 m below sea level in 2008 (Salameh and El-Naser 2000; Abu Ghazleh et al. 2009). The regression of the Dead Sea causes a seaward movement of the fresh water/salt water interface resulting in increased groundwater flow into the Dead Sea,

R. Schäffer (✉) · I. Sass (✉)  
Institute of Applied Geosciences, Chair of Geothermal Science  
and Technology, Technische Universität Darmstadt,  
Schnittspahnstrasse 9, 64287 Darmstadt, Germany  
e-mail: schaeffer@geo.tu-darmstadt.de

I. Sass  
e-mail: sass@geo.tu-darmstadt.de

salt dissolution within the Lisan formation and formation of sinkholes at the coast-line. Salameh and El-Naser (2000) estimated that Dead Sea's riparian states are losing 370 Mio m<sup>3</sup>/a freshwater.

Although Jordan's natural hot springs along Wadi Araba, the Dead Sea and the Jordan valley seem to be unaffected now, some alterations of isotopic composition are evident and will be presented herein. Certainly ground water extraction will impact the thermal spring's productivity and water quality in the future. The scope of this study is to document the present situation and to classify the thermal springs. A prospective repetition of this investigation is intended to be conducted in 5–10 years to investigate the possible impacts of ground water extraction on the hydrothermal resources of Jordan.

## Locations

All known natural hot spring areas of Jordan were investigated during a 6-week long field campaign. A total number of 59 springs were located and investigated. Therefrom 49 hot springs could be sampled, which are identified in Fig. 1. Four sites are situated in northern Jordan on the eastern edge of the Jordan valley (green in Fig. 1): Abu Dhabi spring in Wadi Al Hima, Al-Himma spring in Al-Mukhayba village on the Yarmouk River, Al-Beda springs in Wadi Abu Ziad and a 970 m deep artesian well in the city Shuna Shimalia. One spring in Wadi Mukhayris east of Suwayma town was investigated (red in Fig. 1). 16 springs are located at

Hammamat Ma'in spa (also red in Fig. 1). Another 21 springs are situated on the east coast of the Dead Sea at Zara spa (yellow in Fig. 1). Three sites are located in southern Jordan on the eastern edge of Wadi Araba (blue in Fig. 1): three springs at the shutdown Burbeita spa, and another three springs at Afra spa and Dthnah spring in Wadi Hamma next to Feynan village.

## Methods

Basic physicochemical water properties (temperature, pH, electric conductivity, redox potential and oxygen saturation) were measured to compare the springs with each other and to characterize their thermal waters. Discharge was quantified and the present discharge rates compared with records from the last decades. To investigate <sup>16</sup>O/<sup>18</sup>O and <sup>1</sup>H/<sup>2</sup>H ratios, samples were taken and analyzed. Isotopic oxygen and hydrogen composition allows conclusions on water age as well as water genesis and are compared to the results of previous investigations.

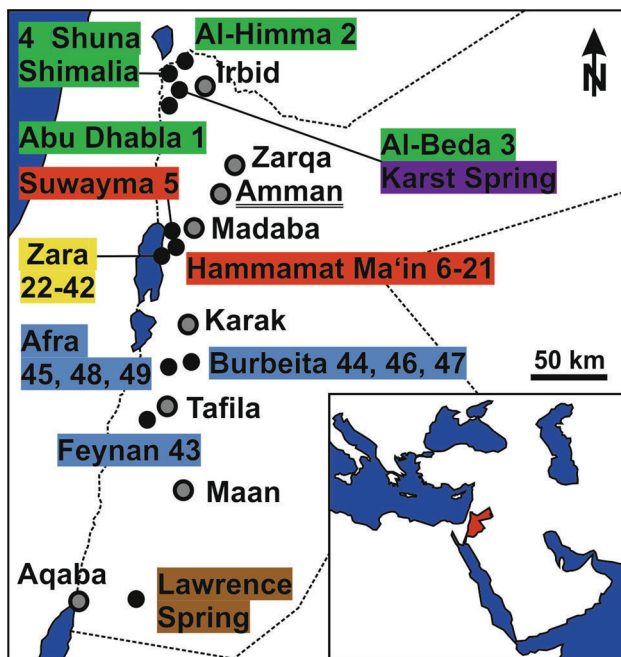
Springs are classified based on their hydrochemical composition. Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> contents were analyzed by ion chromatography, and the Fe<sup>2/3+</sup> and Mn<sup>2+</sup> content by atomic absorption spectroscopy. Bicarbonate was determined by in situ titration. The compilation of this data set—especially discharge rates, hydrochemical and isotopic composition—will serve to identify anthropogenic influences on Jordan's hot springs, when compared with data to be collected in the future.

Geographic positions were defined by GPS; altitudes were defined both by GPS and altimeter. The Hammamat Ma'in and Zara areas were mapped with regard to the local lithology as well as structural geology to determine geological influences on spring properties. The results were compiled with ArcGIS.

To evaluate the natural background, two non-thermal springs were selected and investigated (brown and purple in Fig. 1). As reference for the Upper Aquifer, consisting of carbonate rocks mostly, a karst spring in Wadi Abu Ziad, next to Al-Beda spring was chosen. As reference for the Lower Aquifer, consisting of sandstones mainly, the Lawrence Spring in Wadi Rum was selected. This water is supplied by precipitation penetrating sandstone formations exclusively and arising at the contact with the crystalline basement.

## Geological development of Jordan

Jordan's oldest rocks are found in the southwestern most part of the country, comprising the sedimentary and



**Fig. 1** Map of the investigation areas in Jordan with numbers of analyzed springs. The color code is related to the thermal region

**Table 1** Position, physicochemical properties and isotopic composition of investigates springs

No.	Spring name, location	Position (UTM)	Altitude (m)	Discharge (l/s)	Temp. (°C)	pH (–)	EC at 25 °C (µS/cm)	Redox potential (mV)	O <sub>2</sub> saturation (mg/l)	δ <sup>18</sup> O <sub>V-SMOW</sub> (‰)	δD <sub>V-SMOW</sub> (‰)
1	Abu Dhabla, Wadi Al Hima	36S 074 6208 359 4885	-58	0.36	35.8	6.57	1,980	-39	0.11	-5.76	-26.2
2	Al-Himma, Al-Mukhayba	36S 075 1641 362 1712	-118	178	36.2	7.05	1,100	-11	0.55	-5.66	-30.0
3	Hammamat Al-Beda, Wadi Abu Ziad	36S 074 6234 359 9431	-112	0.47	48.7	6.42	2,100	-144	0.15	-5.62	-27.4
4	Mu'ath Bin Jabal, Shuna Shimalia	36S 074 5527 361 1409	-168	250	57.5	6.84	1,220	-95	1.62	-5.53	-28.4
5	Ayn Deeb, Wadi Mukhayris, Suwayma	36R 074 6757 351 2044	-240	1.15	25.3	7.30	3,800	+340	5.01	-3.84	-28.2
6	Hammamat Ma'in (Westernmost Wadi)	36R 074 6748 350 0493	-65	1.9	34.4	7.32	3,220	+384		-3.69	-34.8
7	Hammamat Ma'in (Calcareous Tuff)	36R 074 7980 350 0220	-44	0.7	41.2	6.91	3,340	+312	5.02	-3.82	-34.7
8	Hammamat Ma'in (Gorge I)	36R 074 6861 350 0493	-128	5	41.3	6.37	3,110	+482		-3.66	-32.2
9	Hammamat Ma'in (Gorge II)	36R 074 6861 350 0210	-124	3.9	43.9	6.23	3,150	+381	4.60	-3.73	-35.8
10	Hammamat Ma'in (Middle Wadi I)	36R 074 7994 350 0508	+47	1.67	44.9	6.95	3,440	+455	7.01	-3.75	-32.9
11	Hammamat Ma'in (King Abdullah I-I)	36R 074 6748 350 0277	-64	6	45.9	5.93	3,100	+237	0.34	-3.66	-33.1
12	Hammamat Ma'in (King Abdullah I-II)	36R 074 7032 350 0174	-83	30	48.0	5.98	3,120	+91	0.45	-3.75	-31.6
13	Hammamat Ma'in (Middle Wadi IV)	36R 074 8017 350 0319	-14	3	48.8	6.67	2,910	+136	5.85	-3.83	-31.9
14	Hammamat Ma'in (Road)	36R 074 8117 350 0402	+9	4.5	51.3	6.20	2,990	+196	2.97	-3.95	-33.0
15	Hammamat Ma'in (Middle Wadi III)	36R 074 7994 350 0306	-17	0.40	54.5	6.31	2,800	-22	1.31	-3.90	-33.2
16	Hammamat Ma'in (Gateway)	36R 074 8117 350 0402	-10	0.4	54.6	6.07	2,630	+259	1.01	-3.99	-32.2
17	Hammamat Ma'in (Wadi Zarqa Ma'in I)	36R 074 3193 349 8989	-87	35	56.4	6.84	2,720	+292		-3.74	-33.1
18	Hammamat Ma'in (Waterfall)	36R 074 7356 350 0174	-54	230	57.4	5.98	3,060	+68	1.45	-3.74	-32.1

Table 1 continued

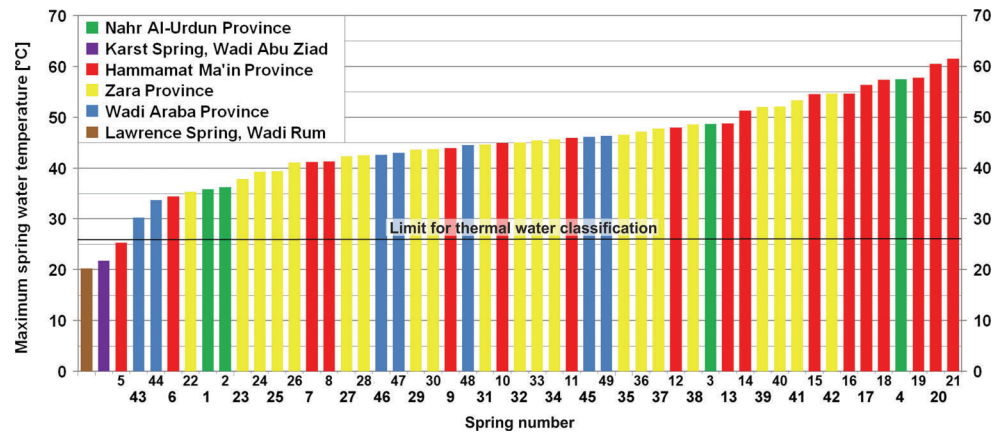
No.	Spring name, location	Position (UTM)	Altitude (m)	Discharge (l/s)	Temp. (°C)	pH (–)	EC at 25 °C (µS/cm)	Redox potential (mV)	O <sub>2</sub> saturation (mg/l)	δ <sup>18</sup> O <sub>v-SMOV</sub> (‰)	δD <sub>v-SMOV</sub> (‰)
19	Hammamat Ma'in (Middle Wadi V)	36R 074 8007 350 0284	–21	20	57.8	6.29	2,750	+227	4.35	–3.80	–31.1
20	Hammamat Ma'in (Wadi Zarqa Ma'in II)	36R 074 7670 350 0051	–87	70	60.5	6.67	2,840	+361			
21	Hammamat Ma'in (Main Spring)	36R 074 7987 350 0219	–38	110	61.5	6.02	2,720	–113	1.64	–3.68	–35.3
22	Wadi Abu Khasmaba III, Zara	36R 074 3146 349 6584	–312	0.15	35.3	6.61	1,790	+139	0.39	–5.32	–40.1
23	Wadi Umm Hudeib III, Zara	36R 074 3647 349 8075	–272	0.96	37.9	7.44	1,530	+405	6.93	–5.15	–41.7
24	Southern Wadi Umm Hudeib I, Zara	36R 074 3675 349 8058	–269	0.31	39.3	6.80	1,540	+218	3.29	–5.04	–41.7
25	Spa I, Zara	36R 074 3193 349 8989	–351	1.4	39.4	7.18	1,910	+354	6.93	–4.47	–36.5
26	Wadi Abu Khasmaba I, Zara	36R 074 2932 349 6586	–344	0.31	41.1	6.36	1,610	+156	0.23	–5.34	–41.6
27	Plateau I, Zara	36R 074 3727 349 8597	–277	0.13	42.3	6.41	2,270	+422	1.53	–5.15	–39.2
28	Spa IV, Zara	36R 074 3336 349 9020	–345	0.46	42.5	7.05	2,390	+314	5.71	–4.01	–36.0
29	Northern Creek, Zara	36R 074 3558 349 9250	–273	4.7	43.6	6.29	2,320	+287	0.62	–4.19	–34.2
30	Queen Basma Garden I, Zara	36R 074 3720 349 8897	–269	0.26	43.7	6.22	1,850	+192	0.67	–4.70	–40.2
31	Wadi Abu Khasmaba II, Zara	36R 074 3016 349 6553	–334	1.26	44.6	6.34	1,580	+149	0.76	–5.33	–41.0
32	Northern Wadi Umm Hudeib II, Zara	36R 074 3738 349 8217	–270	3.7	45.0	6.46	1,630	+237	0.95	–5.25	–41.3
33	Wadi Abu Khasmaba IV, Zara	36R 074 3268 349 6541	–288	0.12	45.4	6.32	1,540	+157	0.36	–5.36	–41.8
34	Acre, Zara	36R 074 4018 349 8585	–209	0.15	45.6	6.23	1,510	–3	0.12	–5.31	–38.4
35	Spa II, Zara	36R 074 3213 349 9026	–366	4.0	46.6	7.18	2,000	+379	6.71	–4.46	–35.5
36	Northern Wadi Umm Hudeib I, Zara	36R 074 3583 349 8211	–286	2.9	47.2	6.29	1,630	+116	0.95	–5.35	–41.4
37	Southern Creek, Zara	36R 074 3726 349 9159	–249	3.0	47.8	6.04	2,170	+117	0.28	–4.20	–34.3

**Table 1** continued

No.	Spring name, location	Position (UTM)	Altitude (m)	Discharge (l/s)	Temp. (°C)	pH (–)	EC at 25 °C (µS/cm)	Redox potential (mV)	O <sub>2</sub> saturation (mg/l)	δ <sup>18</sup> O <sub>V-SMOW</sub> (‰)	δD <sub>V-SMOW</sub> (‰)
38	Spa III, Zara	36R 074 3290 349 8974	–346	2.9	48.6	7.05	1,840	+345	6.14	–4.58	–37.1
39	Queen Basma Garden II, Zara	36R 074 3692 349 8906	–275	37	52.0	6.26	2,300	+172	0.24	–4.38	–35.3
40	Queen Basma Garden III, Zara	36R 074 3758 349 8665	–267	10.7	52.1	6.38	1,740	+319	1.76	–4.96	–39.7
41	Chalet, Zara	36R 074 3755 349 8485	–269	6.4	53.3	6.26	1,570	+250	0.92	–4.92	–39.7
42	Plateau II, Zara	36R 074 3741 349 8666	–268	76	54.6	6.18	1,670	+215	0.86	–4.95	–36.9
43	Ayn Dthnah, Wadi Hamma, Feynan	36R 074 4186 338 9792	+458	0.46	30.2	7.40	588	+392	3.40	–6.42	–32.4
44	El Burbeita, Wadi El Hasa (Spring)	36R 075 5081 343 0577	+264	0.11	33.7	7.32	590	+364	6.95	–6.03	–38.8
45	Hammamat Afra (Lower Spring)	36R 075 2298 342 9052	+314	80	46.1	7.14	561	+178	5.73	–6.31	–43.8
46	El Burbeita, Wadi El Hasa (Old Spa)	36R 075 5129 343 0559	+263	0.97	42.6	6.54	540	+159	0.69	–6.31	–43.8
47	El Burbeita, Wadi El Hasa (Field)	36R 075 5027 343 0669	+254	2.0	43.0	6.37	561	+104	0.33	–6.02	–39.3
48	Hammamat Afra (Higher Spring)	36R 075 2486 342 8905	+326	39	44.5	6.85	553	+115	1.25	–5.96	–53.3
49	Hammamat Afra (Grotto)	36R 075 2407 342 8975	+304	3.5	46.3	6.78	533	+175	1.66	–5.84	–32.7
	Ayn Al-Beda, Wadi Abu Ziad	36S 074 6750 359 9431	–101	113	21.8	7.08	1,020	+419	7.16	–5.00	–24.0
	Lawrence Spring, Wadi Rum	36R 073 3521 327 2472	+1,070	0.047	20.3	8.04	287	+337	7.14	–5.43	–24.8

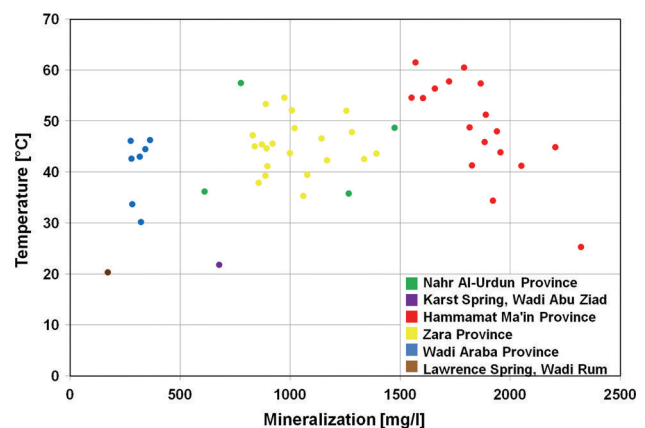
Redox potential is calculated in relation to the standard hydrogen electrode

**Fig. 2** Maximum spring water temperatures of the investigated thermal springs in Jordan. Spring numbers are displayed. The reference springs are plotted. The 26 °C thermal water definition limit is recorded



crystalline rocks of the Nubian Shield. They arose from accretion and continent collision of Gondwana between 710 and 630 Ma in the Neoproterozoic. During the Cambrian the northern part of Gondwana represented a shelf area, in Jordan Dolomite, marine Siltstone and the continental Umm Ishrin Sandstone were deposited. During the Ordovician and Silurian several regressions and transgressions followed, depositing mudstones or fine sandstones e.g. the Disi Sandstone, cropping out only in the southern part of the country. Most of the Devonian and Carboniferous rocks have been eroded till early Permian, when Jordan was part of Pangaea. Then western and northern parts of Jordan became shelf area again. During the Triassic, the sandstones, limestones, marl and mudstones were deposited, forming the thick Zarqa Ma'in Group. During the Lower Cretaceous, the thick Kurnub Sandstone was deposited. The Kurnub, Disi and Umm Ishrin Sandstones build up Jordan's Lower Aquifer. The Upper Cretaceous consists of limestones mainly, where the lower part of the Ajlun Group acts as an aquiclude, whereas the upper Ajlun Group and the Belqa Group form Jordan's Upper Aquifer.

The morphology is determined by the Mesozoic and Lower Tertiary shelf platform and its break up by the Dead Sea-Jordan transform system since the late Miocene. This process was caused by seafloor spreading in the Arabian Sea in addition to the rotation and northward movement of the Arabian Plate. The Red Sea, Wadi Araba, the Dead Sea, the Jordan Graben and Lake Tiberias represent the tectonic border between the African Plate and the Arabian Plate and are an indirect continuation of the East African Rift System. The opening of the Jordan Graben initiated volcanic activities along the graben, with its culmination during the Miocene and Pliocene, forming the basaltic plateaus of Golan and Harrat, covering parts of Syria, Jordan and Saudi Arabia. Smaller deposits occur east of the Dead Sea.



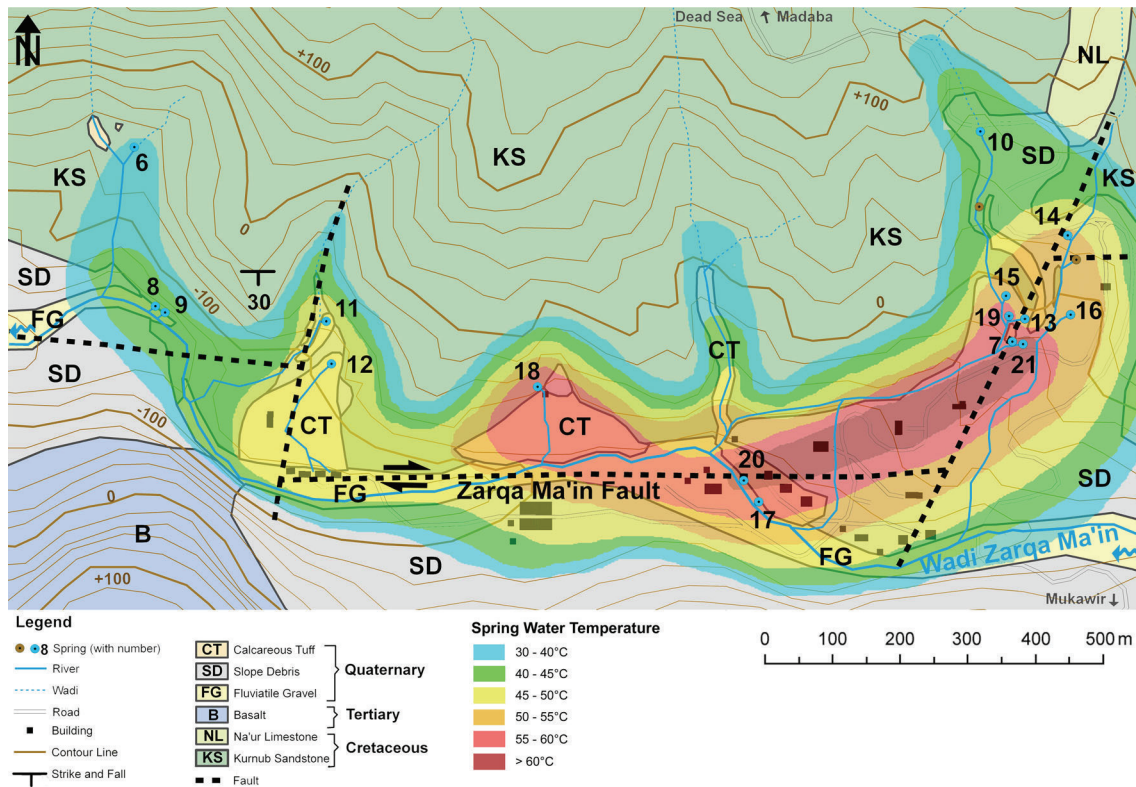
**Fig. 3** Temperature plotted against mineralization of the investigated Jordanian springs

A comprehensive overview of Jordan's geology is given in Bender (1968), (1974), Burdon and Quennell (1959) as well as Bandel and Salameh (2013). Hötzl et al. (2009) and Salameh (2001) presented recent and extensive studies of the hydrogeology of the Jordan Valley. A recent approach to determine groundwater flows into the Dead Sea is given by Mallast et al. (2013). Saudi and Swarieh (2005) compiled a summary of the geothermal investigation history in Jordan.

## Results

Results of in situ measurements are shown in Table 1. Following the definition of Michel (1997), temperature of thermal water has to exceed the mean annual ground-surface temperature by 5 °C. Jordan's mean annual ground-surface temperature is approx 21 °C, reflected very well by the two chosen non-thermal springs (Fig. 2). Applying this definition, all other springs can be





**Fig. 4** Geological and geothermal map of Hammamat Ma'in

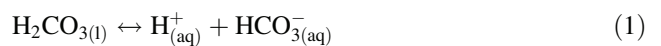
classified as thermal springs with the exemption of Suwayma spring (no. 5, Fig. 2). Its temperature of 25.3 °C lies below the defined threshold. A fault is situated 250 m northeast of this spring. Thermal water probably ascends through this fault, and subsequently cools down during its horizontal flow passage at shallow depths before reaching the spring outlet. After several days with heavy precipitations Suwayma spring's discharge amounted to 1.1 l/s. Three almost dry weeks later discharge increased to 1.2 l/s. Wadi Mukhayris creek lost 30 % at the same time, discharge dropped from 9.4 to 6.3 l/s. The hydrochemical signature of the Suwayma spring shows analogies to the thermal springs of Hammamat Ma'in (Fig. 10), situated 12 km air-line distance in southeast direction. Hence, Suwayma spring is herein treated as a hot spring.

Culminating at 57.5 °C Shuna Shimalia well (no. 4, Fig. 2) has a relative high temperature compared to the hot springs in northern Jordan. Excluding the Shuna Shimalia well, as it does not represent a natural hydrothermal feature, the average temperature of the northern Jordanian hot springs is 40.2 °C (standard deviation 7.3 °C). Jordan's hottest natural springs are found in Hammamat Ma'in (average of no. 16 to no. 21: 58.0 °C; Fig. 2), peaking in spring no. 21 with a temperature of 61.5 °C. Zara springs discharge about 5 °C colder spring waters (average of no.

39 to no. 42: 53.0 °C; Fig. 2). Southern Jordan springs feature an average temperature of 40.9 °C (standard deviation 6.4 °C).

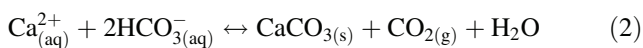
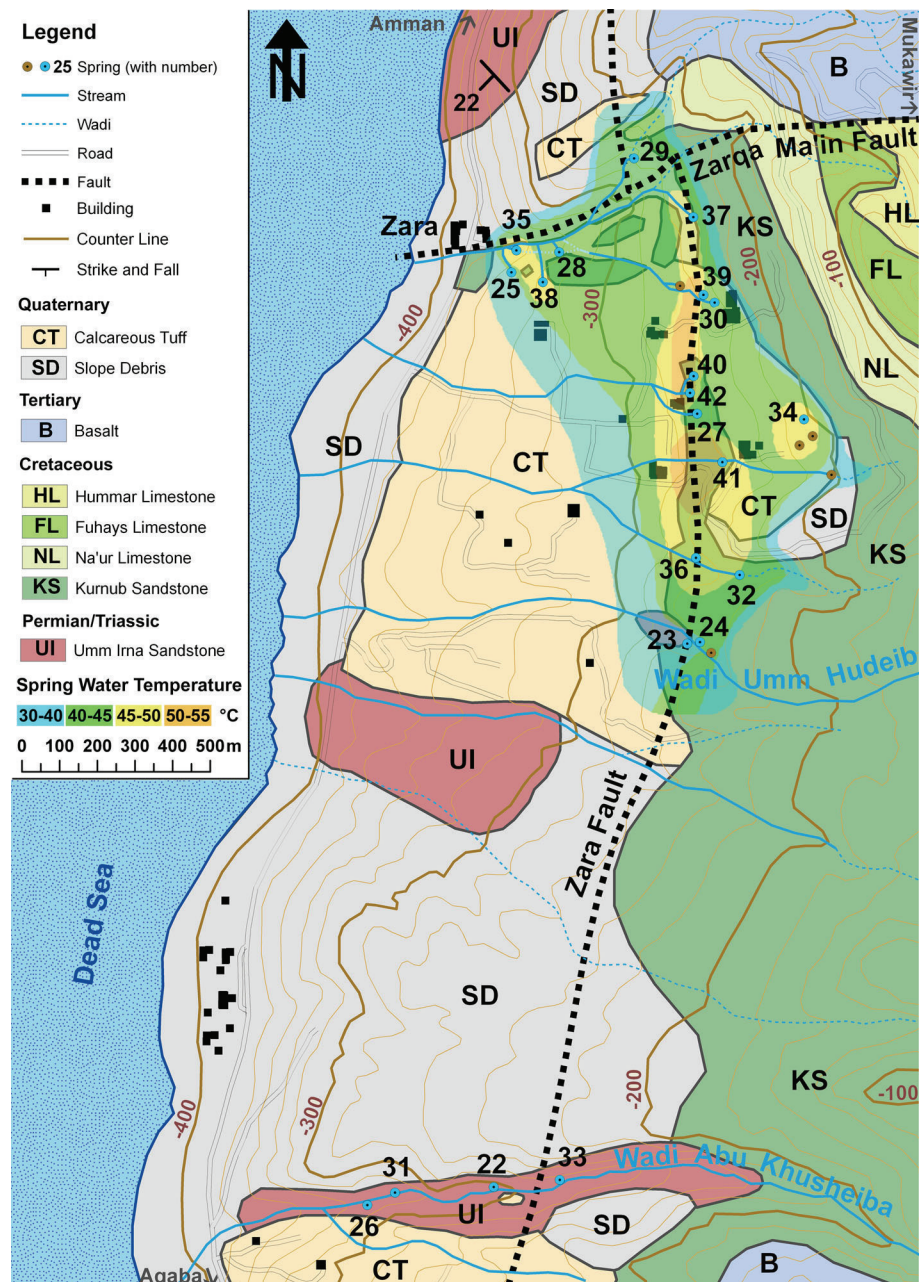
With a correlation coefficient of 0.30 there is no evidence for a relation among spring water temperature and their topographic altitude. Also no dependency exists between temperature and mineralization (Fig. 3).

The pH-values have little variations and are plotting between 5.93 and 7.44, however, the spring in Feynan (No. 43) has a pH of 8.04. Statistically 2/3 of all pH-values lie between 6.2 and 7.1, the arithmetic average is 6.62. Regarding the carbonate balance, this implies an absence of carbonate and coexistence of carbonic acid with bicarbonate. Equilibrium state of this reaction (Eq. 1) is reached at pH 6.5, thus most spring waters contain more bicarbonate than carbonic acid.



Several meter thick travertine accumulations are located next to the hot springs in Zara, Hammamat Ma'in and Suwayma (Figs. 4, 5). They indicate the activity of hydrothermal systems over long periods and were observed in many places worldwide (Liu et al. 2012). Travertine precipitation is a result of carbon dioxide degassing caused by the contact of spring water with the atmosphere (Eq. 2):

**Fig. 5** Geological and geothermal map of Zara



In fact, gas bubbles were observed at springs 2, 21, 30, 39 and 43. Water vapor rose from springs 10, 14, 17 to 21, 28 and 37. Especially at the hotter springs (no. 2, 3, 4, 12, 14, 17 to 21, 28, 31, 39 and 40) a weak to strong hydrogen sulfide smell was noticed. Spring no. 39 showed intermittent eruptions. With each gas lift blowout a temperature increase of about 10 °C (from 42.0 to 52.0 °C) was observed. Most springs are unsaturated in oxygen. Elevated to saturated oxygen concentrations can be a result of the outflow process at the spring as well as contact between thermal water and ground air close to the surface.

Measurement errors may result in inconsistent oversaturated oxygen concentrations. Low oxygen environment in the subsurface became apparent by negative redox potential and the existence of orange-brown precipitations which could be observed at most springs. The precipitates are predominantly caused by iron and manganese oxidation.

Results of spring water composition analysis with Ion Chromatography and Atomic Absorption Spectroscopy are summarized in Tables 2, 3. The highest mineralization was observed in Hammamat Ma'in. Zara springs have intermediate mineral concentrations. In general the northern and the southern Jordanian springs have significantly lower mineralization (Fig. 7). In addition, the mineralization of

**Table 2** Cation composition of thermal springs and reference springs in mg/l; (–) under detection limit

Spring	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+/3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
1	0.14	198.32	0.08	16.47	51.54	161.95	-	0.01
2	0.04	78.72	0.38	8.85	32.86	109.18	-	-
3	0.22	216.71	0.35	40.39	56.95	162.45	0.15	0.01
4	0.02	105.15	0.47	5.31	45.08	83.79	-	-
5	0.31	539.05	-	57.21	74.63	154.76	-	-
6	0.26	456.97	-	60.43	41.10	147.15	-	0.01
7	0.27	403.18	0.06	64.90	40.87	204.03	-	-
8	0.25	416.92	-	41.20	31.77	131.97	-	-
9	0.29	450.68	0.36	47.10	33.89	142.61	-	-
10	0.24	406.40	-	61.59	59.12	254.71	-	-
11	0.28	471.39	0.10	49.31	35.35	150.15	0.50	0.47
12	0.31	477.15	0.14	50.13	35.67	152.30	0.22	0.51
13	0.27	425.00	-	48.32	32.59	158.73	-	0.53
14	0.24	388.55	0.18	43.26	37.82	180.08	0.51	0.52
15	0.21	361.32	0.71	41.39	33.24	148.26	1.88	0.81
16	0.24	338.64	0.53	37.38	27.55	121.33	-	0.63
17	0.23	388.23	0.04	64.54	27.43	126.16	-	0.18
18	0.27	440.14	0.28	46.30	31.94	138.77	-	0.63
19	0.25	398.82	0.15	44.57	42.94	177.31	1.68	0.92
20	0.26	417.91	-	46.46	29.03	133.59	0.09	0.37
21	0.55	381.56	0.89	43.36	28.20	127.90	-	0.57
22	0.10	187.98	0.19	22.94	20.58	141.83	2.54	0.65
23	0.10	178.25	-	22.96	17.11	89.24	-	-
24	0.09	171.72	-	42.64	17.75	102.73	-	-
25	0.14	249.59	-	31.02	22.70	102.44	-	-
26	0.12	182.75	0.23	23.30	18.88	94.73	1.84	0.66
27	0.12	242.09	-	28.46	27.18	128.81	-	-
28	0.17	285.47	-	32.69	22.29	111.77	-	-
29	0.16	311.43	0.04	34.00	35.05	132.45	-	-
30	0.13	214.67	0.29	25.96	18.11	94.02	-	-
31	0.11	179.62	0.13	22.71	17.63	90.96	1.73	0.64
32	0.10	173.95	0.01	22.73	17.63	92.07	0.06	0.09
33	0.10	179.38	0.19	22.13	16.31	87.13	2.53	0.69
34	0.11	182.93	-	23.51	20.10	103.18	-	-
35	0.14	258.69	-	31.28	22.78	110.43	-	-
36	0.11	180.10	0.15	23.41	18.17	90.97	0.81	0.51
37	0.17	288.86	0.27	34.37	23.65	115.07	0.77	0.47
38	0.18	235.89	0.42	29.56	21.51	103.90	-	-
39	0.17	294.67	0.11	34.53	22.57	126.21	0.83	0.60
40	0.14	208.40	0.06	25.91	21.61	110.61	1.08	1.09
41	0.10	191.89	0.13	24.79	18.51	90.23	-	0.52
42	0.13	205.96	0.15	26.38	18.79	95.18	0.45	0.63
43	0.01	33.34	-	2.43	24.68	56.70	-	-
44	0.02	41.54	0.03	4.04	13.43	46.19	-	-
45	0.01	35.39	0.07	2.04	18.57	42.18	-	-
46	0.03	41.48	0.04	4.08	13.75	46.18	0.93	0.14
47	0.03	39.31	0.06	14.50	12.61	39.71	1.17	0.15
48	0.01	36.55	0.04	2.41	17.80	50.67	0.37	0.03
49	0.02	37.83	0.07	3.06	18.33	46.90	0.45	0.04
	0.02	52.62	0.04	3.31	45.71	97.41	-	-
	0.01	13.48	0.08	1.84	4.04	37.85	0.15	0.01

Green Nahr Al-Urdun Province (Northern Jordan), red Hammamat Ma'in Province, yellow Zara Province, blue Wadi Araba Province (Southern Jordan), purple karst spring in Wadi Abi Ziad (reference spring), brown Lawrence Spring in Wadi Rum (reference spring)

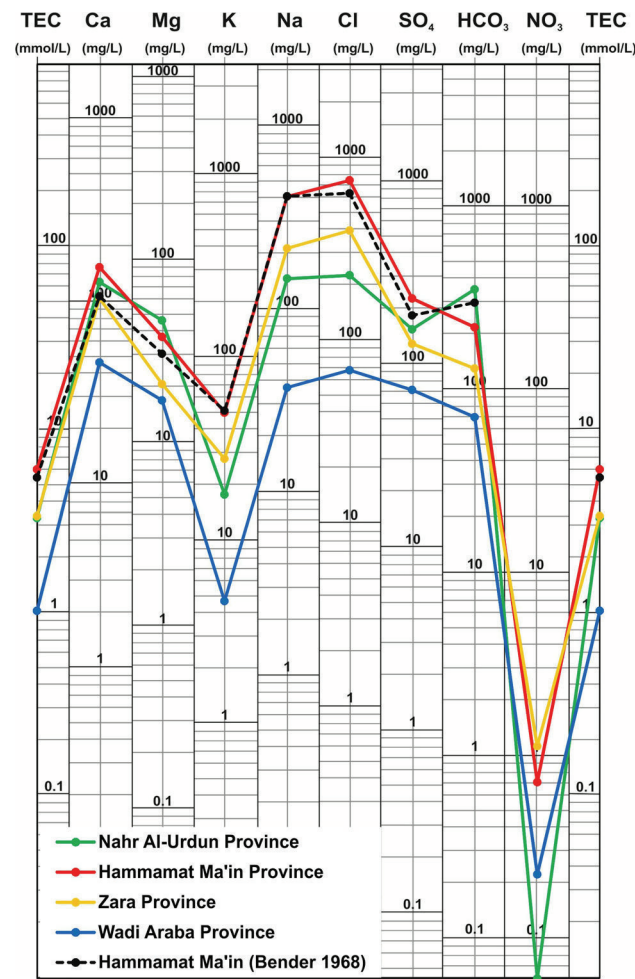
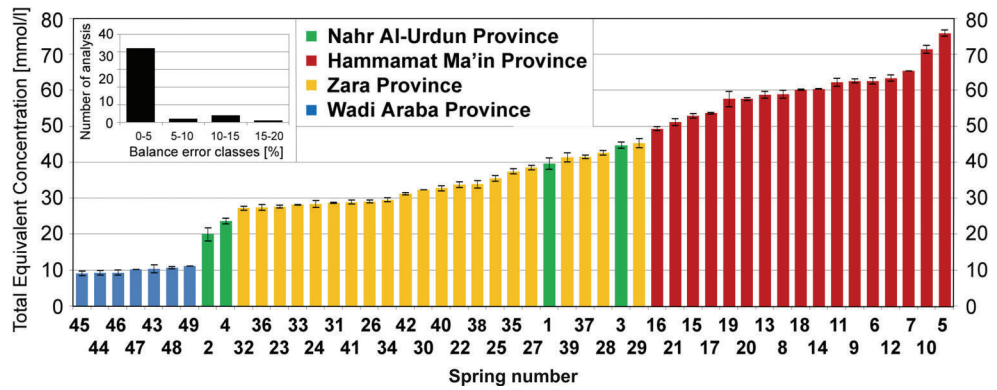


**Table 3** Anion composition of thermal springs and reference springs in mg/l; (–) under detection limit

Spring	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
1	0.72	316.47	0.99	1.57	-	-	177.32	414.6
2	1.13	123.04	-	-	-	-	106.86	182.9
3	1.24	344.33	-	12.57	-	-	248.39	475.5
4	0.90	153.54	-	1.04	-	-	100.21	341.4
5	0.75	939.42	-	3.19	0.28	0.99	340.12	256.1
6	0.59	811.86	-	2.37	0.91	-	215.17	225.6
7	0.80	786.00	-	-	1.61	-	328.84	268.3
8	0.61	833.57	-	2.27	-	1.07	217.55	182.9
9	0.62	827.77	-	2.65	0.88	-	239.39	256.1
10	0.49	823.82	-	2.07	2.13	-	354.30	292.6
11	0.61	821.71	-	2.64	-	-	240.77	134.1
12	0.74	820.68	-	3.01	-	2.98	226.65	207.3
13	0.64	733.72	-	3.05	1.18	-	205.94	250.0
14	0.58	723.97	-	1.88	-	-	317.28	237.8
15	0.97	712.43	-	1.91	0.36	0.14	169.66	158.5
16	0.50	655.42	-	-	0.57	0.43	159.09	256.1
17	0.70	717.38	-	2.29	1.78	2.42	180.96	176.8
18	0.66	811.80	-	2.26	-	-	202.38	231.7
19	0.45	714.67	-	2.61	-	2.94	180.81	189.0
20	0.61	771.36	-	2.17	1.35	-	218.16	207.3
21	0.64	655.31	-	2.10	1.06	-	167.16	195.1
22	0.33	367.60	0.17	1.60	0.87	1.01	137.10	213.4
23	0.15	340.06	-	1.56	1.35	-	115.79	109.7
24	0.52	317.68	-	0.87	-	1.31	111.94	146.3
25	0.65	446.40	-	0.50	2.62	-	137.25	103.6
26	0.34	361.45	-	1.05	1.13	-	109.95	121.9
27	0.40	487.99	-	2.27	7.25	-	162.54	97.5
28	0.38	576.05	-	1.84	1.47	-	153.60	182.9
29	0.67	532.56	-	2.37	2.14	-	170.33	207.3
30	0.50	425.65	-	-	1.05	-	123.21	115.8
31	0.33	353.11	0.61	1.88	0.18	-	109.40	140.2
32	0.37	324.81	-	1.75	-	-	116.19	109.7
33	0.42	358.18	-	1.84	0.62	3.12	109.12	109.7
34	0.46	339.79	-	1.90	-	-	122.58	152.4
35	0.44	476.41	-	2.57	2.11	-	147.19	109.7
36	1.01	335.75	-	1.91	-	-	116.94	73.2
37	0.66	523.24	-	2.39	-	0.77	170.65	146.3
38	0.48	426.09	-	2.18	1.37	-	134.47	79.3
39	0.48	516.64	-	2.26	-	-	146.45	134.1
40	0.48	394.99	-	2.31	0.66	-	120.26	146.3
41	0.38	350.61	-	2.35	0.75	-	129.61	97.5
42	0.21	385.41	-	2.22	-	-	122.65	140.2
43	0.42	46.30	-	0.56	1.56	-	45.96	134.1
44	0.73	72.45	-	1.23	-	-	63.10	48.8
45	0.30	58.17	-	-	-	1.05	64.04	67.1
46	0.26	74.21	-	0.65	-	-	67.09	36.6
47	0.46	116.50	-	1.73	-	0.43	59.88	36.6
48	1.40	61.17	-	-	-	6.54	90.13	91.5
49	0.37	66.89	-	0.41	-	-	125.25	79.3
	0.74	81.83	-	1.42	10.84	-	84.43	365.8
	0.18	27.86	2.39	-	10.58	-	13.50	73.2

Green Nahr Al-Urdun Province (Northern Jordan), red Hammamat Ma'in Province, yellow Zara Province, blue Wadi Araba Province (Southern Jordan), purple karst spring in Wadi Abi Ziad (reference spring), brown Lawrence Spring in Wadi Rum (reference spring)

**Fig. 6** Total equivalent concentration with error bar and statistical overview of the errors. The data are sequenced with decreasing total equivalent concentration



**Fig. 7** Modified Schoeller diagram, springs of the same thermal region are summarized in one graph. The black graph represents arithmetic mean values from measurements in Hammamat Ma'in in the years 1964–1966 by Bender (1968). Nitrate was not investigated at that time

Hammamat Ma'in is relatively low compared to wells east of the Dead Sea. Jica wells show concentrations of up to 6,500 mg/l, for example. Total equivalent concentrations are displayed in Fig. 7. The error classes of all

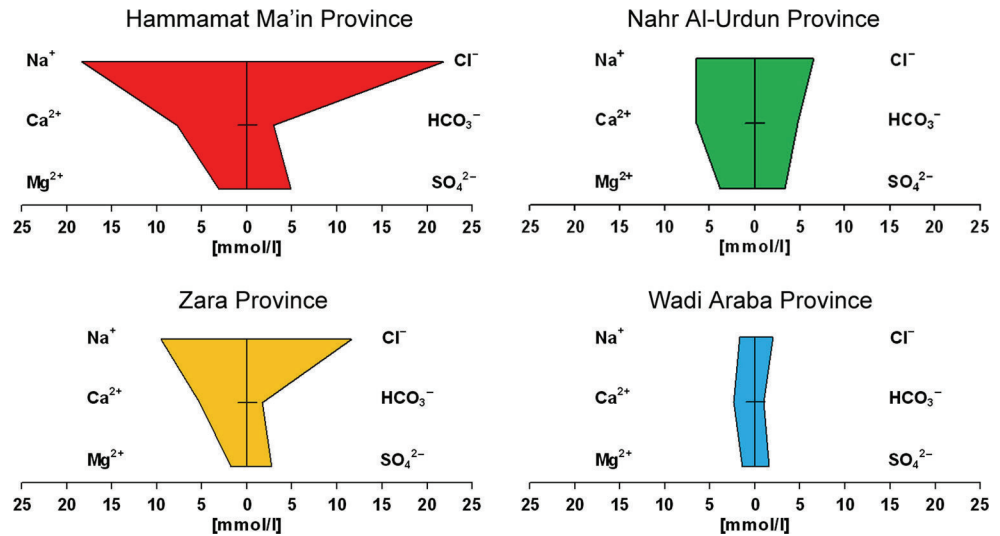
measurements besides spring no. 43 in Wadi Araba Province are below 15 %. Spring no. 43 has a very low discharge rate which led to a reduced accuracy. Apart from that, larger errors originate from the systematic underestimation of the bicarbonate content due to the inaccuracy of in situ titration.

**Interpretation and discussion**

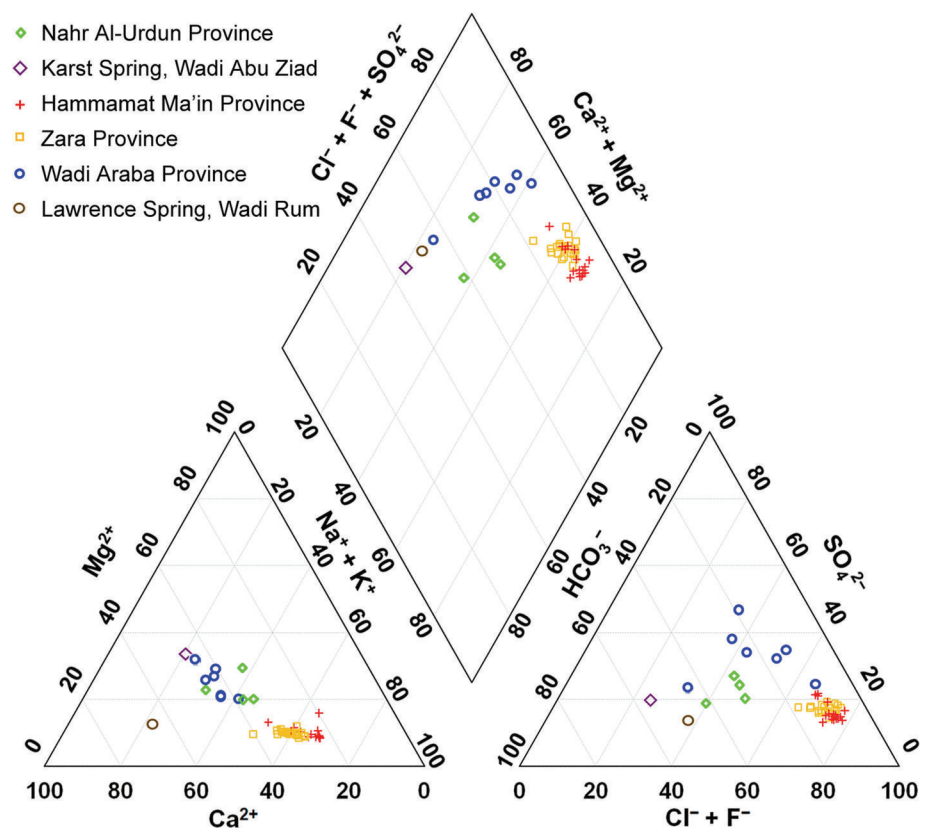
Based on the presented data, the thermal and mineral waters can be classified in four spring regions: Nahr Al-Urdun Province (Northern Jordan), Hammamat Ma'in Province, Zara Province and Wadi Araba Province (Southern Jordan). Within these regions hydrochemical properties, water genesis and origin are similar. Hammamat Ma'in and Zara waters are of Na–Ca–Cl-type, whereas Northern Jordan waters are of Na–Ca–Cl–HCO<sub>3</sub>-type and the Southern Jordan waters are composed of Ca, Na, Mg, Cl, SO<sub>4</sub> and HCO<sub>3</sub> as main ions (Figs. 7, 8). Discharge from the karst spring in Wadi Abu Ziad can be characterized as a Ca–Mg–HCO<sub>3</sub>-water, from Lawrence Spring in Wadi Rum as a Ca–HCO<sub>3</sub>-Cl-water. A clear division is also found regarding total dissolved solids and total equivalent concentration distribution, respectively (Figs. 5, 6). It has to be mentioned that in Wadi Araba and Nahr Al-Urdun province much greater distances separate the springs than in the central Jordan spring province. The larger scattering of data may be attributed to this.

The definition of four thermal provinces is supported by the evaluation of modified Schoeller plots and Stiff diagrams (Figs. 7, 8). Within every province, water chemistry is comparable and can be presented in one graph. Affinity between Hammamat Ma'in and Zara waters became evident by overlapping points in the Piper diagram (Fig. 9) and parallel graphs in the Schoeller diagram (Fig. 7). Hammamat Ma'in and Zara province spring waters have the same hydrothermal origin and are part of the same reservoir system. They flow out within a small area (about 0.5 km<sup>2</sup> at Hammamat Ma'in and about 1 km<sup>2</sup> at Zara)

**Fig. 8** Stiff diagrams summarizing the waters of each thermal province in one chart

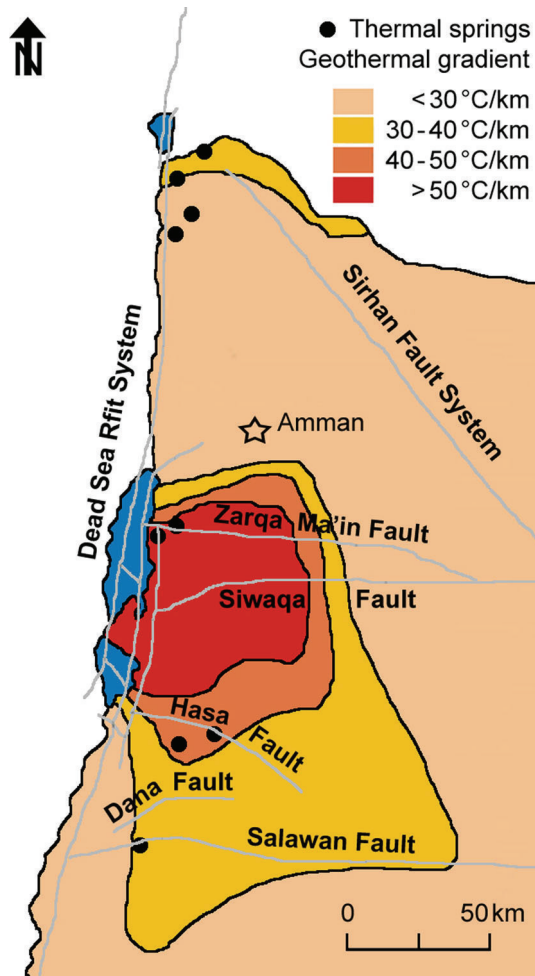


**Fig. 9** Piper diagram, three geothermal provinces are well distinguishable. Hammamat Ma'in and Zara Province are superposing each other. The reference springs are plotted

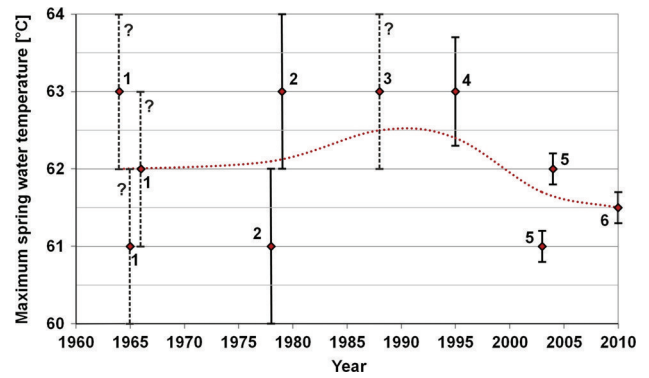


from the Kurnub Sandstone. Minor differences in geochemical rock composition are due to some evaporitic intercalations as described in Salameh and Udluft (1985). However, Zara waters are more diluted by shallow groundwater, showing a systematically lower dissolved load. Differences in temperature are not reflected in the water types. The higher the Sodium and Chloride dominance, the higher are mineralization and water temperature.

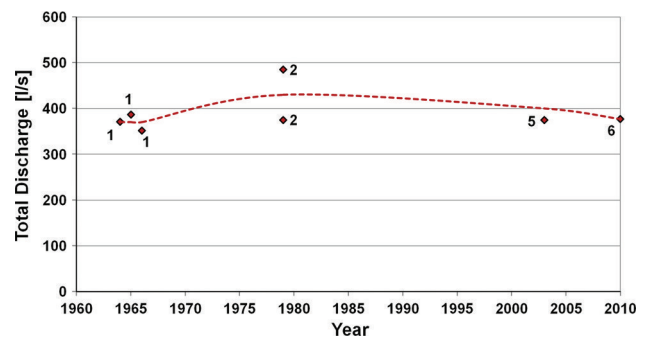
The Schoeller diagram (Fig. 7) contains a plot of data from Bender (1968) which is representing arithmetic mean values from measurements in Hammamat Ma'in from the years 1964–1966. There is good consistency of the recent results with the older data. Further comparative interpretations of Bender's results with the measurements of this study are inappropriate because sampling, sample treatment and conservation as well as measurements techniques differ.



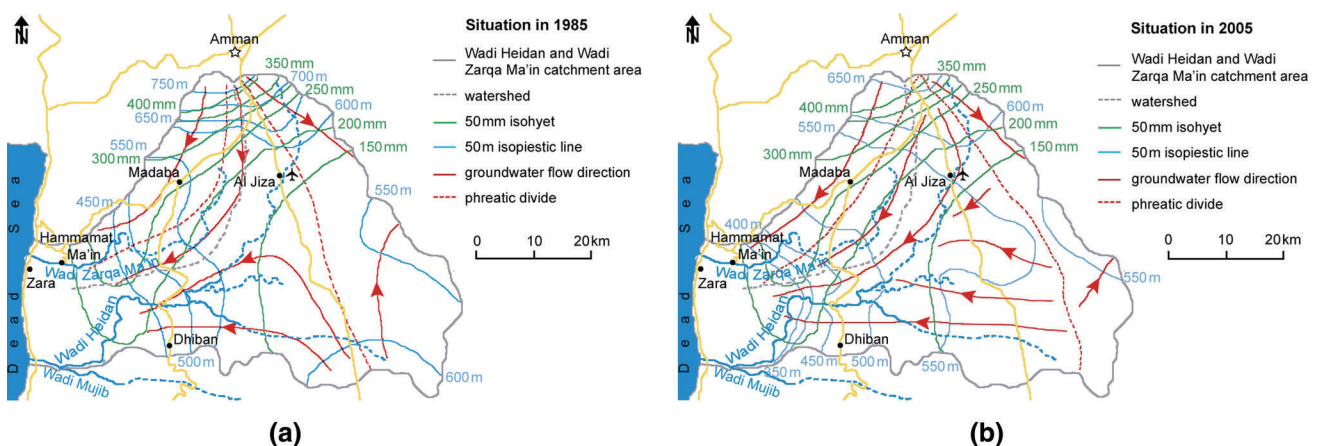
**Fig. 10** Geothermal map with main structural features of Jordan. Faults after Kashai and Croker (1987), geothermal gradient temperatures from Gharaibeh (2008), cited from Mysliil (1988)



**Fig. 12** Temperatures of Hammamat Ma'in taken from literature data from (1) Bender (1968), (2) Salameh and Rimawi (1984), (3) Rimawi and Salameh (1988), (4) Shawabekeh (1998), (5) Eraifej (2006) and own measurement (6). No error bars are reported for (1) and (3). (2) and (5) was measured in spring or summer, respectively



**Fig. 13** Total discharge of Hammamat Ma'in withdrawn from literature data from (1) Bender (1968), (2) Salameh and Rimawi (1984), (5) Eraifej (2006) and own measurement (6). (2) was measured in spring or summer, respectively

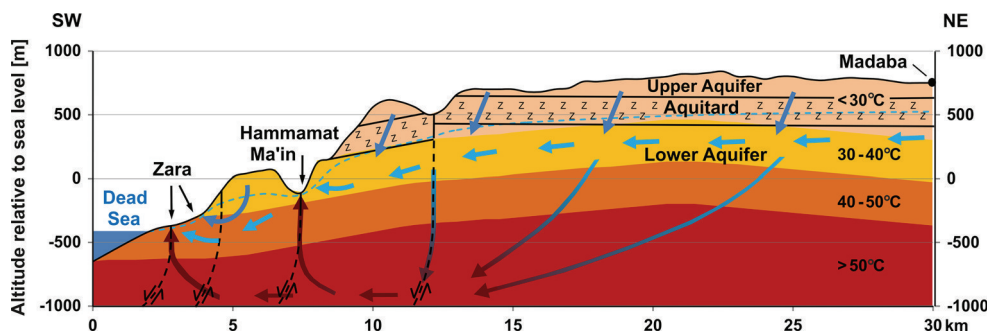


**Fig. 11** Situation of the national watershed of Jordan in 1985 (a) and 2005 (b), compiled and modified from Sawarieh (2005). The phreatic water table decreased and causes an eastbound movement of major watershed due to the intensive groundwater mining



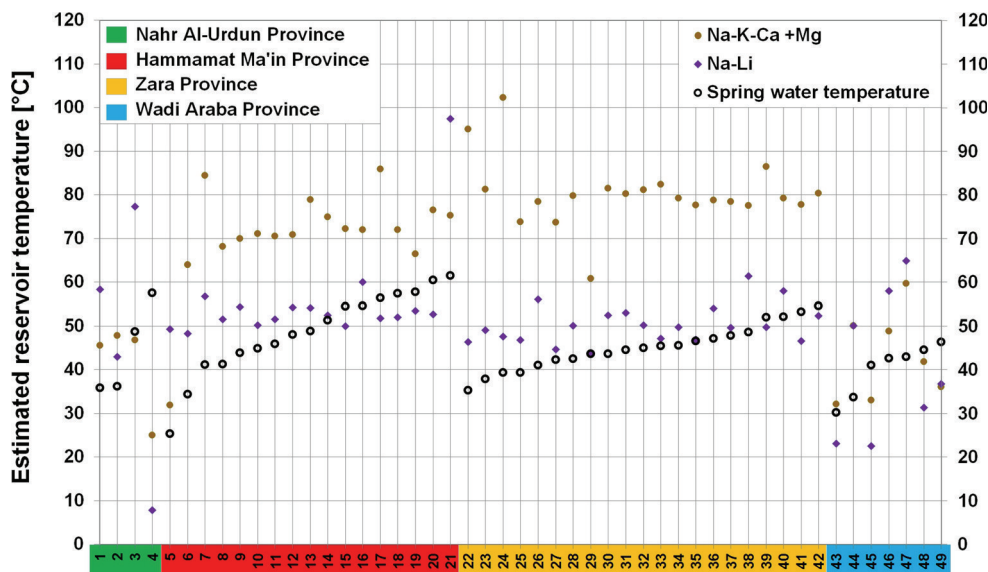
Northern and southern Jordanian thermal waters show some divergences due to local lithology. Nahr Al-Urdun province waters emanate from the Upper Aquifer, Wadi Araba province waters from the Lower Aquifer. The cause for the increase of mineralization from the southern Wadi Araba to Hammamat Ma'in and further to the north was established by Salameh and Hammouri (2008) as the influence of the Triassic Zarqa sequence containing intercalations of evaporites. A stronger bicarbonate, magnesium and calcium influence of Nahr Al-Urdun province waters may be attributed to their contact with the limestone and dolomite formations of northern Jordan (Sass and Schäffer 2012). Relative low mineralization of Wadi Araba province waters may be attributed to the influence of the Lower Aquifer predominantly consisting of sandstone, lacking evaporitic intercalations.

All thermal springs are related to the Dead Sea Rift System or older W–E-striking faults (Fig. 10). These deep reaching faults serve as preferential water pathways from the thermal aquifer to the shallow aquifers (if existing) and to the surface. Hammamat Ma'in and Zara springs are situated near transform faults: the closer springs are located to the fault the higher its temperature (Figs. 4, 5). The hottest spring in this region (spring No. 21 in Fig. 4) with 61.5 °C is also next to the Zarqa Ma'in fault. All springs in Hammamat Ma'in are situated in the northern part of the Wadi, where the Kurnub Sandstone crops out. Also Zara springs are arranged along the faults. The mentioned intermitting spring no. 39 is situated on the fault. Differences in water temperature within Hammamat Ma'in and Zara originate not only from the spring's distance to the particular faults but also from the secondary spring water



**Fig. 14** Hydrothermal field observations, geothermal gradient distribution and Dead Sea Transform fault system correlation compiled in a schematic cross section from Dead Sea (SW) to Madaba (NE), with groundwater flow direction, estimated ground temperatures, position of thermal springs, faults and the locations of the Lower and Upper

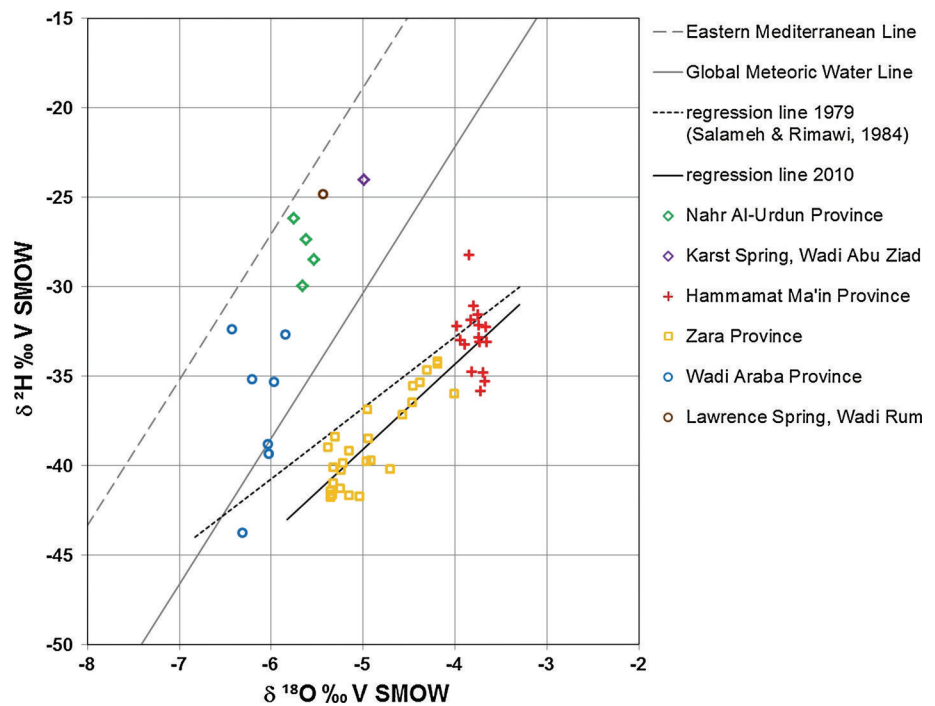
Aquifer. The profile is five times inflated. The map was drawn on the overall geothermal gradient map of Jordan (Myslil 1988); the fault system was simplified after the geological map (Natural Resources Authority and Geology Directorate 1996)



**Fig. 15** Estimated reservoir temperatures by different geothermometers and spring water temperature. Mg-corrected Na–K–Ca after Fournier and Potter (1979) and Na–Li geothermometer after Foulliac and Michard (1979)



**Fig. 16** Deuterium and  $\delta^{18}\text{O}$  composition of the investigated thermal springs of Jordan. The reference springs are plotted



pathways through highly porous travertine deposits along the slopes (Figs. 4, 5). These secondary springs are characterized by enrichment in oxygen. Some of them have relatively low discharge rates.

Considering that their hydrogeological catchment area is notably larger than their phreatic catchment (after Sawarieh 2005; Fig. 11) recent groundwater regeneration rates are by far not sufficient to explain the continuity and the high flow rates of the Hammamat Ma'in and Zara springs. Discharge and maximum water temperature of the Hammamat Ma'in springs are reported to be quite constant since almost 50 years (Figs. 12, 13). With respect to this limited data base it may be concluded that there is no impact of annual climate variations. More investigation on this question is required. If the relatively high regional geothermal gradient of more than 50 °C/km (Fig. 10) will be applied to a simplified geothermal model (Fig. 14) an estimated ground water temperature of 40–50 °C for the Lower Aquifer will be obtained. However, this is not sufficient to explain the observed water temperatures.

Based on these observations and on the hydrochemical composition of Hammamat Ma'in and Zara waters one may postulate an origin from three sources. The first source path is represented by a relatively small amount of precipitation which infiltrates into the Lower Aquifer directly or which reaches the Lower Aquifer after percolating through the Upper Aquifer and the local aquitard (dark blue arrow in Fig. 14). A second pathway is represented by the main amount of ground water which permeates from the west dipping Lower Aquifer (light blue arrow in Fig. 14).

Salameh and Udluft (1985) considered a larger hydrogeological catchment which reaches from the Azraq Basin in East Jordan into the investigation area of this study. In this concept, the ground water emerges in terms of the third pathway under humid climate conditions in the historic past, seeped through the Upper Aquifer and infiltrated slowly from the east bank of the Jordan River towards the Dead Sea depression. Due to the distance of several hundred kilometers the age of this groundwater is estimated to be 3,500 a when reaching the Dead Sea (Salameh and Udluft 1985). The water is upwelling from deeper circulation systems by using fault related regional convection systems (Fig. 14, blue to brown arrows). There the fossil water will be heated and the energy is transported convectively via the particular faults to the spring regions. This is causing the specific high temperatures of Hammamat Ma'in and Zara. Dead Sea infiltrate waters may also contribute into this system. Hydrochemical evidence will require more research.

Another important observation is that trace of volcanism is given by basalts. The source of the gas lift has to be seen in this activity in the Tertiary. It may be supposed that the thermal aquifer is a mixed convective—gas-lift system.

The assumption of ascending hot water is supported by estimated reservoir temperatures. Therefore several geothermometers were applied (Fig. 15). Reservoir temperatures for mixed deep and shallow waters as shown in this study can be calculated by Na–K–Ca/Mg-corrected geothermometer (Fournier and Potter 1979). This geothermometer includes an adequate correction for waters rich in

Ca and Mg. It rates average reservoir temperature for Hammamat Ma'in and Zara at 76.1 °C, in excellent accordance with the 77.7 °C calculated by Rimawi and Salameh (1988) through SiO<sub>2</sub> geothermometry. The calculated reservoir temperatures obtained from the Na–Li geothermometer (Foulliac and Michard 1979) resulted in some theoretical reservoir temperatures lower than spring waters temperatures (Fig. 15). The applicability of this specific method can be doubted. Na–K (Fournier and Truesdell 1970) and Na–K–Ca geothermometers (Fournier and Truesdell 1973) are not applicable here, because several boundary conditions are violated. In this study temperatures determined with Na–K–Ca were about 180 °C and with Na–K between 130 and 160 °C therefor.

Isotopic composition of the thermal waters is plotted in Fig. 16, confirming that fossil groundwater dominates Hammamat Ma'in and Zara springs. Relatively high temperatures and the lowest  $\delta^{18}\text{O}$  values of Jordan's thermal springs indicate water of partially deep origin. However, more research on the mechanisms of heat transfer shall be performed.

Stable isotope data from Hammamat Ma'in and Zara strongly indicate a long-term decrease of the vadose water content within the last 30 years when comparing the regression line of the same springs provided by Salameh and Rimawi (1984) from 1979 shows (Fig. 16). Groundwater extraction reduces the amount of shallow groundwater seeping into the Lower Aquifer, thus reducing the vadose water content there (dark blue arrow in Fig. 14).

## Conclusion

The thermal springs of Jordan represent a well-protected thermal aquifer system. Water ages up to 3,500 a and flow pathways of some hundreds of kilometers are indicating this. Data from the study presented in this paper was compared with older scientific results. It can be stated that the natural protection mechanisms are not sufficient any longer against anthropogenic impact named by groundwater mining. The isotopic data indicate this. Shallow aquifer systems are overexploited in a way that the thermal water system will be affected in quality and quantity increasingly.

An impact of groundwater extraction regarding discharge, temperature and hydrochemical composition of the springs is not visible yet. Nevertheless, groundwater mining started to influence the isotopic content of Hammamat Ma'in and Zara waters.

It is necessary to investigate the impact of groundwater mining on the thermal aquifer system in more detail. Energy related and touristic development will only be possible, if a sustainable thermal water management

practice is implemented. To continue this study a repetitive field campaign is planned in 2014. New data will hopefully enable more detailed interpretations and a deeper understanding of human impact on the thermal water resources of Jordan.

**Acknowledgments** We gratefully thank Prof. Dr. Ahmad Al-Malabeh, Hashemite University Zarqa, Jordan, for the practical support and help conducting the field investigations in Jordan. Dr. Sana'a Al-Zyoud was very helpful in preparing the field campaign and for the very valuable introductions to Jordan authorities. Robert M. Priebs reviewed the English text. We thank three anonymous reviewers for the valuable comments which helped to improve this article.

## References

- Abu Ghazleh S, Hartmann J, Jansen N, Kempe S (2009) Water input requirements of the rapidly shrinking Dead Sea. *Natwiss* 96(5):637–643. doi:10.1007/s00114-009-0514-0
- Al-Zyoud S (2012) Geothermal cooling in arid regions: an investigation of the Jordanian Harrat aquifer system. Dissertation, Technische Universität Darmstadt
- Al-Zyoud S, Rühaak W, Sass I (2014) Dynamic numerical modeling of the usage of groundwater for cooling in north east Jordan—A geothermal case study. *Renew Energy* 62:63–72
- Bandel K, Salameh E (2013) Geologic development of Jordan—evolution of its rocks and life. <http://www.paleoaliste.de/bandel/bandel2013.pdf>
- Ben Brahim F, Makni J, Bouri S (2013) Properties of geothermal resources in Kebilli region, Southwestern Tunisia. *Environ Earth Sci* 69(3):885–897
- Bender F (1968) Die Geologie von Jordanien, Beiträge zur regionalen Geologie der Erde. Gebrüder Borntraeger, Berlin/Stuttgart
- Bender F (1974) Geology of Jordan, supplementary edition in english with minor revisions. Gebrüder Borntraeger, Berlin/Stuttgart
- Burdon DJ, Quennell AM (1959) Handbook of the geology of Jordan to accompany and explain the three sheets of the 1:250,000 Geological map of Jordan east of the Rift by A. M. Quennell. Benham, Colchester
- Cappacioni B, Vaselli O, Moretti E, Tassi F, Franchi R (2003) The origin of thermal waters from the eastern flank of the Dead Sea Rift Valley (western Jordan). *Terra Nova* 15(3):145–154
- Eraifej N (2006) Gas geochemistry and isotopic signatures in the deep thermal waters in Jordan. *Freiberg Online Geol* 16:1–256
- Foulliac C, Michard G (1979) Géothermie—Un géothermomètre empirique: le rapport Na/Li des eaux. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris* 288B:123–126
- Fournier RO, Potter RW (1979) Magnesium correction to the Na–K–Ca chemical geothermometer. *Geochim Cosmochim Acta* 43(9):1543–1550
- Fournier RO, Truesdell AH (1970) Chemical indicators of subsurface temperature applied to hot spring waters of Yellowstone National Park, Wyoming, USA. *Geothermics* 2(1):529–535
- Fournier RO, Truesdell AH (1973) An empirical Na–K–Ca geothermometer for natural waters. *Geochim Cosmochim Acta* 37(5):1255–1275
- Gharaibeh AAJ (2008) Heat source study and geothermal reservoir assessment for the Zarqa Ma'in—Dab'a Area, Central Jordan. United Nations University, Geothermal Training Program, Reykjavík, pp 221–246 (Report 17)
- Gultekin F, Hatipoglu E, Ersoy AF (2011) Hydrogeochemistry, environmental isotopes and the origin of the Hamamayagi-Ladik

- thermal spring (Samsun, Turkey). *Environ Earth Sci* 62(7):1351–1360
- Hötzl H, Möller P, Rosenthal E (2009) The water of the Jordan Valley, scarcity and deterioration of groundwater and its impact on the regional development. Springer, Berlin/Heidelberg
- Kashai EL, Croker PF (1987) Structural geometry and evolution of the Dead Sea-Jordan rift system as deduced from new subsurface data. *Tectonophysics* 141(1–3):33–60
- Katsanou K, Siavalas G, Lambrakis N (2012) The thermal and mineral springs of Aitolokarnania Prefecture: function mechanism and origin of groundwater. *Environ Earth Sci* 65(8):2351–2364
- Liu YP, Zhou X, Fang B, Zhou HY, Yamanaka T (2012) A preliminary analysis of the formation of travertine and travertine cones in the Jifei hot spring, Yunnan, China. *Environ Earth Sci* 66(7):1887–1896
- Mallast U, Siebert C, Wagner B, Sauter M, Gloaguen R, Geyer S, Merz R (2013) Localisation and temporal variability of groundwater discharge into the Dead Sea using thermal satellite data. *Environ Earth Sci* 69(2):587–603
- Margane A, Hobler M, Almomani M, Subah A (2002) Contributions to the hydrogeology of Northern and Central Jordan. *Geol Jb* C68:3–52
- Michel G (1997) Mineral- und Thermalwässer, Allgemeine Balneogeologie, Lehrbuch der Hydrogeologie 7. Gebrüder Borntraeger, Berlin/Stuttgart
- Möller P, Geyer S, Salameh E, Dulski P (2006a) Sources of mineralization and salinization of thermal groundwater of Jordan. *Acta Hydrochim Hydrobiol* 34(1–2):86–100
- Möller P, Dulski P, Salameh E, Geyer S (2006b) Characterization of the sources of thermal spring- and well water in Jordan by rare earth element and yttrium distribution and stable isotopes of H<sub>2</sub>O. *Acta Hydrochim Hydrobiol* 34(1–2):101–116
- Myslil V (1988) Report on evaluation of geothermal potential of Jordan. Geological Survey of Czechoslovakia, Prague (unpubl.)
- Natural Resources Authority, Geology Directorate (1996) Geological Map of Ma'in. First edition, sheet 3153–III, scale 1:50,000, Geological Mapping Division, National Mapping Project, Amman, Jordan
- Pasvanoglu S (2012) Hydrogeochemical study of the thermal and mineralized waters of the Banaz (Hamambogazi) area, western Anatolia, Turkey. *Environ Earth Sci* 65(3):741–752
- Pasvanoglu S, Gultekin F (2012) Hydrogeochemical study of the Terme and Karakurt thermal and mineralized waters from Kirsehir Area, central Turkey. *Environ Earth Sci* 66(1):169–182
- Pasvanoglu S, Guner A, Gultekin F (2012) Environmental problems at the Nevsehir (Kozakli) geothermal field, central Turkey. *Environ Earth Sci* 66(2):549–560
- Rimawi O, Salameh E (1988) Hydrochemistry and groundwater systems of the Zerka Ma'in-Zara thermal field, Jordan. *J Hydrol* 98(1–2):147–163
- Salameh E (2001) Sources of water salinities in the Jordan Valley area/Jordan. *Acta Hydrochim Hydrobiol* 29(6–7):329–362
- Salameh E, El-Naser H (2000) Changes in the Dead Sea level and their impacts on the surrounding groundwater bodies. *Acta Hydrochim Hydrobiol* 28(1):24–33
- Salameh E, Hammouri R (2008) Sources of groundwater salinity along the flow path, Disi-Dead Sea/Jordan. *Environ Geol* 55(5):1039–1053
- Salameh E, Rimawi O (1984) Isotopic analyses and hydrochemistry of the thermal springs along the eastern side of the Jordan Dead Sea-Wadi Araba Rift valley. *J Hydrol* 73(1–2):129–145
- Salameh E, Udluft P (1985) The hydrodynamic pattern of the central part of Jordan. *Geol Jahrb* C38:39–53
- Sass I, Schäffer R (2012) The thermal waters of Jordan. *Geophys Res Abstr* 14:12794
- Saudi A, Swarieh A (2005) Geothermal energy resources in Jordan, Country Update Report. In: Proceedings of the 3rd World Geothermal Congress, Antalya, Turkey
- Sawarieh AKA (2005) Heat sources of the groundwater in the Zara-Zarqa Ma'in-Jiza area, Central Jordan. Dissertation, University of Karlsruhe
- Shawabekeh K (1998) The geology of Ma'in area, map sheet No. 3153 III. Natural Resources Authority, Geology Directorate, Geological Mapping Division, Amman

---

---

## **Anhang B – Ausbreitung und Vermischung geogener, kohlendioxidführender Thermalsole in oberflächennahem Grundwasser, Bad Nauheim**

---

Veröffentlicht als:

Schäffer R & Sass I (2016): Ausbreitung und Vermischung geogener, kohlendioxidführender Thermalsole in oberflächennahem Grundwasser, Bad Nauheim. Grundwasser 21/4, 305-319. doi: 10.1007/s00767-016-0341-0, <http://rdcu.be/lNIN>

---

# Ausbreitung und Vermischung geogener, kohlendioxidführender Thermalsole in oberflächennahem Grundwasser, Bad Nauheim

Rafael Schäffer<sup>1</sup> · Ingo Sass<sup>1</sup>

Eingegangen: 16. November 2015 / Online publiziert: 17. Oktober 2016  
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

**Zusammenfassung** Im oberflächennahen Grundwasser Bad Nauheims sind außergewöhnlich hohe Temperaturen, Salz- und Kohlendioxidkonzentrationen beobachtet worden. Letztere sind auch in der Bodenluft nachweisbar. Das Zentrum dieser Anomalie befindet sich im weltbekannten Jugendstilensemble des Sprudelhofs, in dem aus zwei über 150 Jahre alten Bohrungen kohlendioxidhaltige Thermalsole aus einer maximalen Teufe von 180 m u. GOK gefördert wird. Der Soleaufstieg erfolgt natürlich durch Gaslift. Durch zahlreiche anthropogene Eingriffe in den Untergrund des Sprudelhofes sind in den vergangenen Jahrhunderten die natürlichen Aufstiegswege der Thermalsole, deren Vermischung, Verdünnung und Ausbreitung in den oberflächennahen Grundwasserleitern verändert worden. Durch die Korrosion der Brunnenausbauverrohrung tritt Thermalsole noch im Untergrund unkontrolliert aus den Fassungen aus, das natürliche Vermischungssystem ist reaktiviert worden. Zur Erkundung der Kontamination wurde ein Messstellennetz errichtet. Kernstück bilden Duo-Brunnen, die unabhängige Beprobungen des Grundwassers und der Bodenluft ermöglichen. Für die zwei obersten Grundwasserstockwerke wurden gut übereinstimmende Sole-Grundwasser-Mischungsverhältnisse sowie ein Gradient der Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit berechnet.

## Migration and mixing of a carbon dioxide bearing thermal brine in shallow aquifers, Bad Nauheim, Germany

**Abstract** Anomalous high temperatures, salt contents and carbon dioxide concentrations were detected in shallow groundwater in the famous Art Deco ensemble, Sprudelhof. A carbon dioxide lifted thermal brine is discharged by ancient wells down to 180 m deep. Since 1856, the well installation had been operated without any changes and a low level of maintenance. During the last centuries, however, numerous anthropogenic interventions in the Sprudelhof's underground led to changes of the natural brine system, as well as mixing, dilution and expansion processes in the near-surface aquifers. Recently, the thermal brine has been escaping from the well bore by uncontrolled means, contaminating the shallow underground. Corrosion of the casings has allowed the natural mixing system to reactivate. A groundwater monitoring network containing Duo-wells, allows independent samplings of the liquid and gaseous phases. Coinciding brine-groundwater mixing ratios were calculated for the two uppermost aquifers, as well as a gradient for increasing electric conductivities with depth.

**Keywords** Carbon dioxide · Thermal brine · Natural tracers · Gas lift · Bad Nauheim

✉ Rafael Schäffer  
schaeffer@geo.tu-darmstadt.de

Ingo Sass  
sass@geo.tu-darmstadt.de

<sup>1</sup> Institut für Angewandte Geowissenschaften,  
Technische Universität Darmstadt,  
Schnittspahnstraße 9, 64287 Darmstadt,  
Deutschland

## Einleitung

Die Genese der Thermalsolen am südlichen und östlichen Taunusrand wird nunmehr seit über 100 Jahren anhand dreier Hypothesen kontrovers diskutiert und ist nach wie vor Gegenstand der Forschung:



Lepsius (1900) vermutete, dass die über dem Taunus fallenden Niederschläge in das rheinische Schiefergebirge infiltrieren, dort vermutete Salz- und Tonlagen auslaugen und durch Kohlendioxid, das durch die vulkanischen Aktivitäten am Vogelsberg entsteht, entlang des Taunussüdrandes austritt. Hydrochemische Betrachtungen insbesondere zu Hydrogencarbonat-Sulfat-Chlorid-Verhältnissen sprechen nicht dafür, dass, abgesehen von der Idsteiner Senke, im Taunus hochsalinare Wässer gebildet werden und dort zirkulieren (Hölting 1977). Andererseits interpretieren Loges et al. (2012) das  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis von 0,7160 dahingehend, dass die Thermalsole zumindest eine Mischungs-komponente aus dem Taunus enthält.

Chelius (1905) erklärte die verhältnismäßig hohen Salzfrachten durch die Auslaugung der Zechsteinsalze im Gebiet um Neuhoof und Fulda in Osthessen und einer Migration der Sole, entsprechend des hydraulischen Gefälles, Richtung Westen. Diese Hypothese schien durch Funde der im Zechstein in Fulda eingebetteten Gymnospermen-Sporen in Bad Nauheim bestätigt zu sein (Leschik 1956; Dombrowski 1960). Carlé (1975) und Hölting (1977) argumentieren, dass die betreffenden Gymnospermen-Sporen bereits im Rotliegend, möglicherweise schon im Oberkarbon, vorkommen und sekundär auch in tertiären Sedimenten zu finden sind und daher keinen zwangsläufigen Nachweis einer Verbindung zum Zechstein darstellen. Gegen die Zechstein-Hypothese sprechen auch hydrochemische Überlegungen und der Umstand, dass sich das nördlich des Odenwaldes im Untergrund fortsetzende kristalline Grundgebirge aufgrund der geringen Permeabilität und den zumeist Nord-Süd ausgerichteten Störungen als Barriere auswirken dürfte (Hölting 1977).

Carlé (1975) und Hölting (1977) diskutieren eine Entstehung der Thermalsole im Oberrheingraben aus eingeschlossenem Meerwasser oder durch die Auslaugung von Salzlagen, z. B. in der Region um Worms. Die Migration der Sole kann entlang der tektonisch begünstigten Fließwege nach Norden erfolgen.

Bad Nauheim befindet sich etwa 30 km nördlich von Frankfurt am Main am Übergang vom Taunus zur Wetterau. Die Grenze zwischen Rheinischem Schiefergebirge im Westen und Hessischer Senke bzw. Vogelsberg im Osten ist gekennzeichnet durch eine NE-SW streichende Zone gestaffelter Abschiebungen (Abb. 1; Kirnbauer 2008). Dieses prominente Störungssystem (Taunussüdrandstörung) reicht bis in den oberen Erdmantel. Griesshaber et al. (1992) haben durch Untersuchungen der  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse einen geringen Heliumanteil aus dem Erdmantel im Bad Nauheimer Thermalwasser nachgewiesen.

Im Stadtgebiet Bad Nauheims wird die Taunussüdrandstörung mindestens von zwei bedeutenden Abschiebungen NNW-SSE-Streichrichtung gequert (Abb. 1). Die westliche Abschiebung wird in älterer Literatur „Haupt- oder Ther-

malquellenspalte“ genannt (Chelius 1905; Werveke 1913) und fällt mit 45 bis 80° nach NE ein. An der Thermalquellenspalte ist der mitteldevonische Massenkalk um mehrere 100 m am unterdevonischen Taunusquarzit abgeschoben worden (Abb. 2). Die tektonische Situation im Stadtgebiet Bad Nauheims ist komplex und bis heute nicht widerspruchsfrei geklärt (Ludwig 1855b; Schönhals 1936; HLFB 1976; Kirnbauer 2008). Die strukturgeologischen Verhältnisse sind allerdings auch von großer Bedeutung für die Beurteilung der örtlichen Thermalsolehydraulik.

Der Bach Usa entwässert die Talsenke, in der sich die Stadtmitte Bad Nauheims befindet, von Norden nach Süden und führte im Tertiär und Quartär zur Ablagerung etwa 20 bis 30 m mächtiger, fluviatiler Sedimente (Abb. 2). Lokal ist in diese Lockergesteinsabfolge miozäner Olivinbasalt des Vogelsberges eingeschaltet.

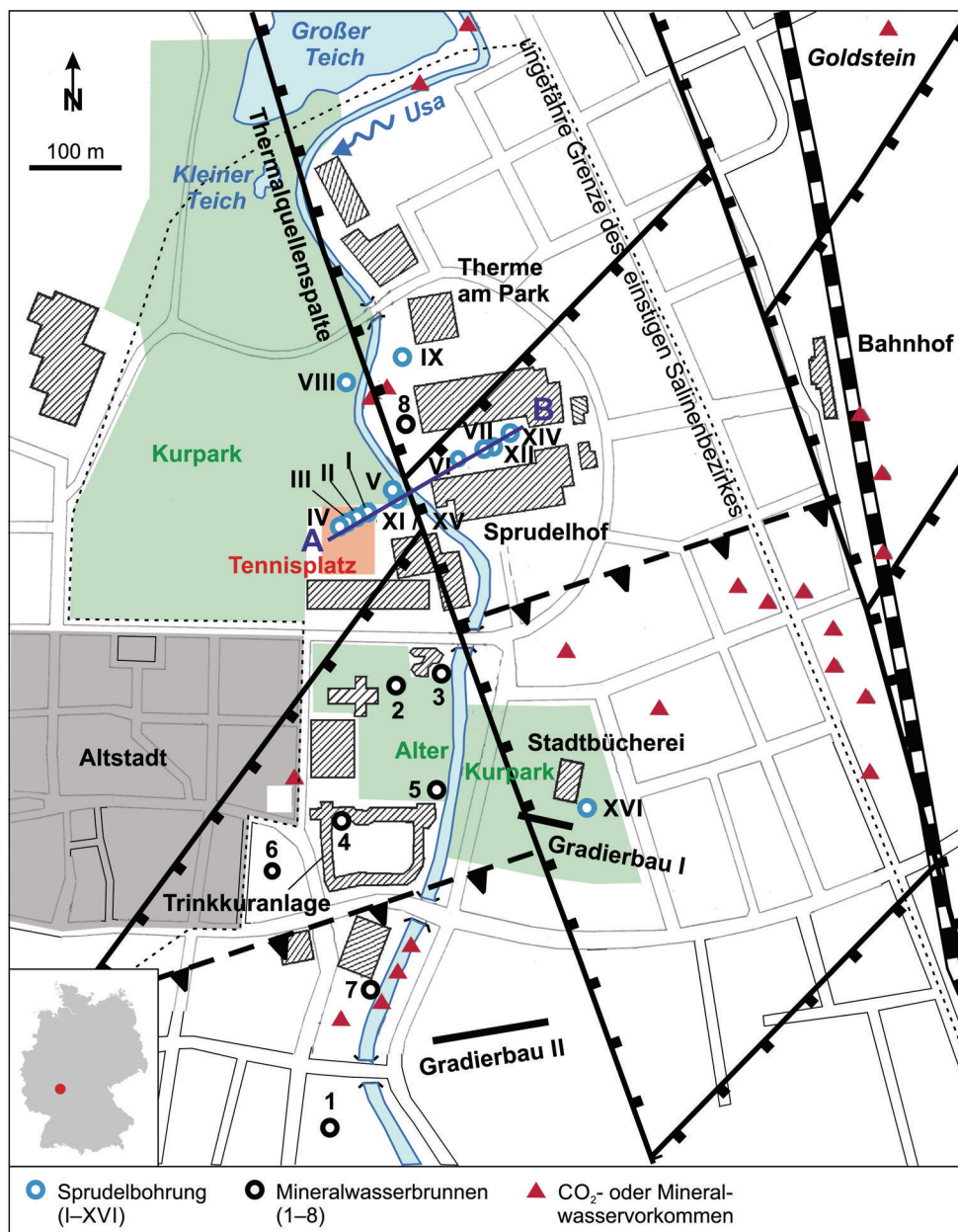
Entlang der Usa, aber auch in anderen Stadtteilen Bad Nauheims, sind aus historischer Zeit dutzende natürliche Mineralwasser- oder Kohlendioxidaustrittsstellen belegt (Abb. 1, Kümmerle 1976). Das Solevorkommen war jahrhundertlang von erheblicher wirtschaftlicher Bedeutung. Bereits um 1825 existierten im sogenannten Salinenbezirk etwa 15 Gradierbauten (Wilhelmi 1828). Mit der Eröffnung eines neuen Kurhauses und einer Solebadeanstalt 1834/35 begann die großangelegte balneologische Nutzung des Thermalsolevorkommens (Bode 1847). 1869 wurde dem Wasser das Prädikat Heilwasser zuerkannt und Nauheim wurde zum Kurbad. In den folgenden Jahrzehnten entwickelte sich Bad Nauheim zu einem weltbekannten, mondänen Badeort. Den Höhepunkt dieser Entwicklung bildet der Bau des Sprudelhofes, einer in dieser Form weltweit einzigartigen Anlage im Jugendstil (Homann 1912), durch Großherzog Ernst Ludwig von Hessen (1868–1937) an der Stelle der alten Badehäuser.

Beim Bau des Sprudelhofes von 1905 bis 1912 wurde das natürliche Terrain ungleichmäßig um etwa 0,5 m abgesenkt (Sarrazin und Schultze 1911), damit der Gasdruck der Sprudelbohrungen ausreichte, um die Sole ohne zusätzliches Pumpen in die Badehäuser zu leiten. Im Zentrum des Sprudelhofes wurden zwei Becken in Form einer Tasse angelegt, in denen Sprudel VII und Sprudel XII frei ausfließen konnten. Unter den Tassen befindet sich die sogenannte Sprudelkammer, in der die Brunnenköpfe der Sprudel VII und XII gelegen sind.

## Erschließung der kohlendioxidhaltigen Thermalsole

Im Nordwesten des heutigen Areals des Sprudelhofes existierten vier nebeneinander liegende, gasliftkontrollierte Soleaustrittspunkte in der Usa, die um 1740 durch eine Umleitung der Usa nach Westen im dann trockenen Bachbett

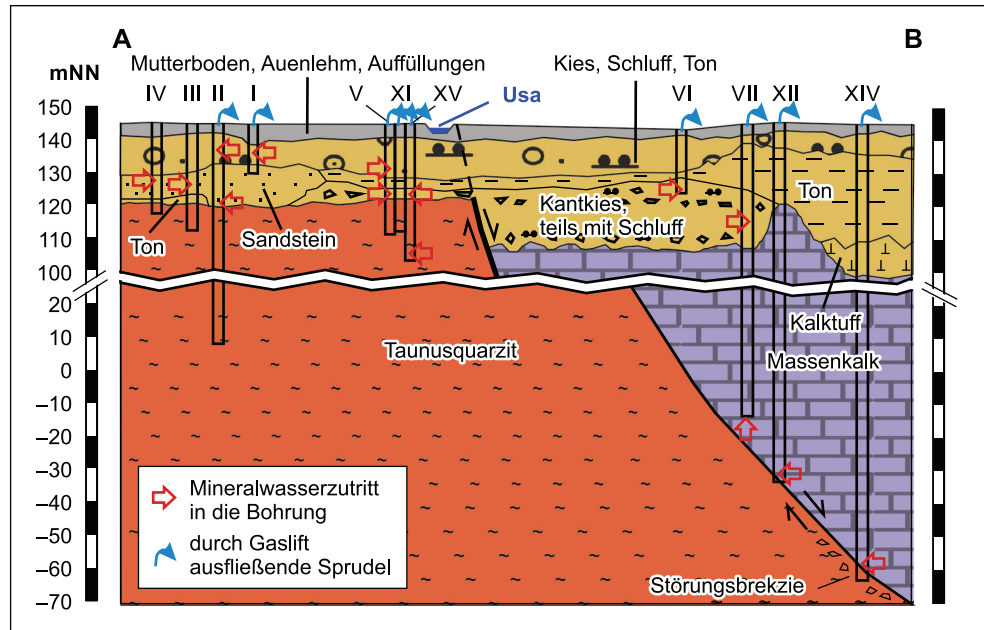
**Abb. 1** Lageplan der Sprudelbohrungen, Mineralwasserbrunnen und natürlicher Kohlendioxid- oder Mineralwasservorkommen in der Innenstadt Bad Nauheims mit nachgewiesenen und vermuteten tektonischen Störungen (Daten aus Kümmerle (1976))



gefasst worden waren (Kümmerle 1976). Der erste Bohrversuch (Nr. 1 in Abb. 1) zur Erschließung der Sole wurde 1816 westlich der Saline unternommen, wobei in 12 m Tiefe eine 25 °C warme Sole angetroffen wurde (Bode 1845). Zwischen 1823 und 1901 sind im ehemaligen Salinenbezirk 13 Bohrungen zur Versorgung der Salinen und Kureinrichtungen abgeteuft worden (Tab. 1; Abb. 1). Diese Bohrungen sind damals chronologisch von I bis XVI nummeriert worden, wobei Bohrung XIII aus Aberglauben ausgelassen wurde. Hier nicht näher betrachtet werden der Ludwigsbrunnen (oder Sprudel X, im Süden Bad Nauheims nördlich Gradierbau III) und Sprudel XVI (fehlgeschlagene Bohrung südöstlich der heutigen Stadtbücherei).

Sprudel I erschloss in relativ geringen Tiefen kohlendioxidhaltige Thermalsole (Abb. 2; Bode 1845). Gleiches trifft für die später gebohrten Sprudel VI und XV zu. Da das Solereservoir in größeren Tiefen in Richtung Taunus vermutet wurde, wurde Sprudel II weiter westlich bis in 153 m Teufe niedergebracht (Ludwig 1855a). Auch in Sprudel II wurde oberflächennah Thermalsole gefunden, allerdings trat unterhalb von 25 m kein Grundwasser mehr aus dem Gebirge in die Bohrung ein (Lepsius 1900). Bohrungen III und IV trafen zwar kohlendioxidhaltiges Thermalmineralwasser an, doch erfolgte der Ausfluss weder artesisch noch durch Gaslift, sodass diese Brunnen ungenutzt blieben (Lepsius 1900). Hier kann davon ausgegangen werden, dass es sich um ein Mischwasser aus Thermalsole und

**Abb. 2** Vereinfachtes geologisches Profil durch den Sprudelhof. Die Breite der Bohrungen ist nicht maßstabsgetreu



oberflächennahem Grundwasser des Talauen-Aquifers handelte. Gleiches gilt für die Bohrungen VIII, IX und XVI.

Sprudel V und XI, nebeneinander am Ostufer der Usa gelegen, zeigten ein intermittierendes Verhalten (Bromeis 1848). Beide Sprudel warfen bei ungefähr halbstündlichen, „geysirartigen“ Ausbrüchen eine 4 bis 5 m hohe Fontäne aus, deren Ursache bei Sprudel XI in korrosionsbedingten Schäden der Eisenverrohrung angesehen wurde (Lepsius 1900). Die geringe Entfernung zum Kreuzungsbereich der Störungssysteme (Abb. 1), einhergehend mit einem verstärkten Kohlendioxidaufstieg entlang der Abschiebungen, wird dieses hydraulische Geschehen beeinflusst haben.

Ohne fündig geworden zu sein wurde die Bohrung von Sprudel VII 1841 in einer Teufe von 159,5 m im Massenkalk eingestellt; das Bohrloch wurde provisorisch verschlossen (Bromeis 1848). Im Dezember 1846 kam es während einer speziellen Wetterlage bei niedrigem Luftdruck infolge eines Wintersturmes in Verbindung mit einem kleinen Erdbeben zum Ausbruch des Sprudels (Bode 1845; Bromeis 1848). Vermutlich waren die Erschütterungen eine Folge des Ausbruchs des Sprudels (Bode 1845). Im Gegensatz zu den ebenfalls eingesetzten Kupfer- und Holzrohren wurden die Eisenrohre in wenigen Jahren so stark von der aggressiven Thermalsole angegriffen, dass zunehmend gering mineralisiertes und kaltes Grundwasser in die Fassung eindrang und sich mit der Thermalsole vermischte (Schreiber 1857). Nach einer Überflutung im Frühjahr 1855 kam Sprudel VII vollständig zum Erliegen; nach der Neuverrohrung wurden die ursprüngliche Soleschüttung und -temperatur wiederhergestellt (Schreiber 1857).

Sprudel XII und XIV sind die tiefsten Mineralwasserbohrungen Bad Nauheims. Die Bohrungen wurden beim

Erreichen der Thermalquellenspalte fündig; Sole wurde mehrere Meter hoch ausgeworfen (Lepsius 1900). In Sprudel XII wurde mit einst 37,5 °C und 4,3 % Salzgehalt bislang die wärmste und konzentrierteste Thermalsole Bad Nauheims erschlossen (Lepsius 1900).

Die Sprudelbohrungen standen und stehen in hydraulischem Kontakt zueinander und beeinflussten sich gegenseitig (Bode 1847; Schreiber 1857; Kümmerle 1976). Mit neuen Sprudelbohrungen konnte die gesamte Schüttungsrate der Sprudel dauerhaft nicht erhöht werden, da durch neue Bohrungen lediglich eine neue Verbindung zum Reservoir geschaffen wurde (Scharpff 1972).

Die Sprudel VII und XII sind noch heute in Betrieb und dienen zur Versorgung der nahe gelegenen Therme. Sprudel XIV ist seit einigen Jahren abgeschiebert, kann jedoch durch Pumpen oder Eingabe von Trockeneis reaktiviert werden. Alle anderen Bohrungen sind entweder verschüttet oder verfüllt worden. Bei Kontrollmessungen in den Grundwassermessstellen des Sprudelhofes sind im oberflächennahen Grundwasser verhältnismäßig hohe Temperaturen und elektrische Leitfähigkeiten festgestellt worden. Das hier vorgestellte Forschungsvorhaben diente dem Zweck, die Herkunft dieser Anomalie zu klären.

## Methodik

Zwischen Thermalsole und oberflächennahem Grundwasser beträgt die Differenz der elektrischen Leitfähigkeit knapp zwei Größenordnungen und die Differenz der Mineralisation, vor allem aufgrund der Natrium- und Chloridfrachten, über zwei Größenordnungen. Daher sind diese Kennwer-



**Tab. 1** Übersicht der Sprudelbohrungen und alten Mineralwasserbrunnen Bad Nauheims; Daten zusammengestellt aus Bromeis (1848), Lepsius (1900), Ludwig (1855a), Kümmerle (1976) und Michels und Schmidt (2000).

Name	Lage	Höhe	Historie	Teufe [m]	Max. Temperatur [°C]	Schüttung [l/s]
Sprudel I	R 34 81 695 H 55 81 222	ca. NN + 144,5 m	1822/23 Bohrung 1839 nicht mehr frei ausfließend 1847/48 versiegt	17,8	32,5	2,3
Sprudel II	R 34 81 687 H 55 81 215	NN + 144,9 m	1823–1826 Boh- rung 1848 versiegt	153,0	30,0	4,2
Bohrung III	R 34 81 680 H 55 81 213	ca. NN + 144,7 m	1836 Bohrung, Gestängebruch	31,6	22,5	–
Bohrung IV	R 34 81 669 H 55 81 209	ca. NN + 144,7 m	1837 Bohrung	26,1	26,8	–
Sprudel V (Kleiner/Alter Solesprudel, Gasquelle)	R 34 81 733 H 55 81 240	NN + 144,6 m	1838 Bohrung 1847 Bohrloch- zusammenbruch aufgrund korro- dierter Verrohrung	32,9	33,7	4,6–6,9
Sprudel VI (Alter Kurbrunnen/ Trinkbrunnen)	R 34 81 807 H 55 81 283	ca. NN + 144,2 m	1838 Bohrung 1849 versiegt	19,0	22,5	–
Sprudel VII (Großer Solsprudel)	R 34 81 823 H 55 81 291	ca. NN + 146,5 m	1838–41 Bohrung 1846 Ausbruch 1856/57 Neuver- rohrung	159,5	32,2	23,5–24,9
Bohrung VIII	R 34 81 680 H 55 81 375	ca. NN + 144,0 m	1840 Bohrung	58,0	13,8	–
Bohrung IX	R 34 81 730 H 55 81 401	ca. NN + 143,7 m	1841 Bohrung	49,0	13–20	–
Sprudel XI	R 34 81 733 H 55 81 239	ca. NN + 144,6 m	1848 Bohrung 1850 Neuverroh- rung 1886 versiegt 1913 Instandset- zung	32,8	30,9	3,5–5,8
Sprudel XII (Friedrich-Wilhelm-Sprudel)	R 34 81 833 H 55 81 294	ca. NN + 146,7 m	1852–55 Bohrung 1906/07 Neuver- rohrung	180,1	37,0	10–12
Sprudel XIV (Ernst-Ludwig-Sprudel)	R 34 81 853 H 55 81 308	ca. NN + 146,7 m	1899/1900 Boh- rung	209,4	31,1	4–5
Bohrung XV (Gasquelle)	R 34 81 733 H 55 81 239	ca. NN + 141,6 m	1901 Bohrung	40,5	25,5	0,8–1,7
Bohrung XVI	ca. R 34 81 94 ca. H 55 80 90	ca. NN + 144 m	1904 Bohrung	37,4	–	–
1 Bohrung O	ca. R 34 81 65 ca. H 55 80 53	ca. NN + 142 m	1816–1818 Er- schließung	12,4	25	–
2 Badeanstalt	ca. R 34 81 70 ca. H 55 81 04	ca. NN + 145,5 m	1838 Erschließung	28,7	–	–
3 Glashüttenwehr	R 34 81 77 H 55 81 05	ca. NN + 145,2 m	1848 Erschließung	29,4	–	–
4 Kurbrunnen (Neuer Kurbrunnen)	R 34 81 69 H 55 80 89	ca. NN + 144 m	1849 Erschließung 1911 Neufassung	16,6	19,7–22,7	0,5
5 Salzbrunnen	ca. R 34 81 775 ca. H 55 80 925	ca. NN + 143 m	1851 Erschließung 1868 versiegt 1869 Neufassung	Unbekannt	–	–

**Tab. 1** Übersicht der Sprudelbohrungen und alten Mineralwasserbrunnen Bad Nauheims; Daten zusammengestellt aus Bromeis (1848), Lepsius (1900), Ludwig (1855a), Kümmerle (1976) und Michels und Schmidt (2000). (Fortsetzung)

Name	Lage	Höhe	Historie	Teufe [m]	Max. Temperatur [°C]	Schüttung [l/s]
6 Karlsbrunnen	R 34 81 600 H 55 80 832	ca. NN + 142,9 m	1869 Erschließung 1901/02 Neufassung 1929 Neufassung	9,8	19,0–21,9	0,8
7 Siedehausquelle	R 34 81 710 H 55 80 701	ca. NN + 141,1 m	1911 Erschließung	12,9	13,2–16,9	0,4
8 Waitzcher Brunnen	R 34 81 73 H 55 81 34	ca. NN + 143,8 m	1868/69 Erschließung	29,5	13–20	–

te besonders gut als natürliche Tracer geeignet. An den Sprudeln VII und XII werden seit Oktober 2013 meist in zweiwöchigen Intervallen Temperatur, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Schüttung und der Kohlendioxidgehalt gemessen.

Zu Beginn der Untersuchungen 2013 existierten im Sprudelhof und im angrenzenden Bereich des Kurparkes sieben 2,6 bis 9,2 m tiefe Grundwassermessstellen (Position in Abb. 3). Zunächst wurden monatliche Messungen vorgenommen, bei denen Grundwasserstand, Temperatur, elektrische Leitfähigkeit und Kohlendioxidgehalt der Bodenluft in der Fassung bestimmt wurden. Da diese Grundwassermessstellen unterschiedlich ausgebaut sind (Verrohrungen, Durchmesser, Filterstrecke), sind sie ungeeignet, um quantitative oder qualitative Veränderungen des Grundwassers zweifelsfrei zu erfassen.

Zur besseren Evaluierung der Kontaminationssituation und zur Ergänzung des Messstellennetzes wurden sechs 3,9 bis 9,8 m tiefe Duo-Brunnen errichtet (Lageangaben in Abb. 3). Duo-Brunnen sind Vertikalfilterbrunnen in die ein poröses, hydrophobes Polyethylen- oder Polyvinylchlorid-Rohr eingebaut ist, sodass eine unabhängige Beprobung der Flüssig- und Gasphase möglich ist (Breh 1998). Seit 2014 werden vierteljährliche Stichtagsmessungen durchgeführt: An den Grundwassermessstellen und Duo-Brunnen werden Grundwasserstand, Temperatur, elektrische Leitfähigkeit und Kohlendioxidgehalt der Bodenluft gemessen. An den Duo-Brunnen werden zusätzlich das Redoxpotenzial, durch Titration vor Ort, die Konzentration an Hydrogencarbonat und gelöstem Kohlendioxid ermittelt sowie Wasserproben zur Laboranalyse gewonnen.

Die Stichtagsmessungen sind 2015 auf weitere Messstellen ausgedehnt worden. Im Fußboden der Sprudelkammer ist eine Altfassung entdeckt worden. Diese stammt vermutlich aus der Bauzeit der Sprudelkammer und diente zur Entwässerung der Baugrube bzw. allgemein zur Absenkung des Grundwassers. Diese Fassung und eine Bohrung durch die Bodenplatte der Sprudelkammer sind zu Messstellen ausgebaut. Zur Vorbereitung des Neubaus der städtischen Therme sind auf dem dortigen Gelände 7,6 bis 19,5 m tiefe

Grundwassermessstellen errichtet worden (Lageangabe in Abb. 3).

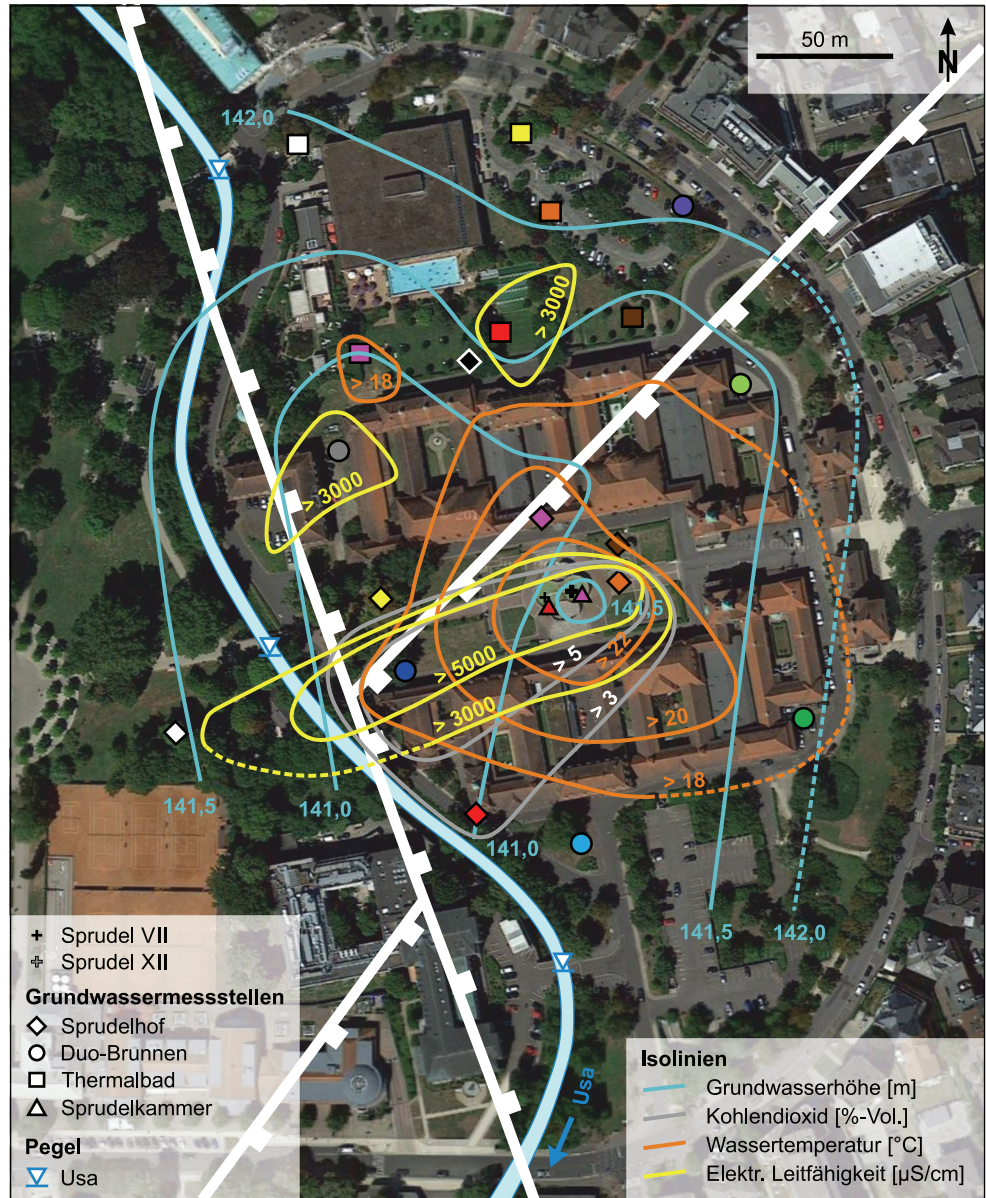
Zur vergleichenden Beurteilung der Wasserbeschaffenheit sind bei den Stichtagsmessungen im Juni und August 2015 zusätzlich Proben an verschiedenen Stellen der Usa, einer Grundwassermessstelle an der Usa südlich des Großen Teiches (etwa 400 m nördlich des Sprudelhofes) sowie aus den Sprudeln VII und XII untersucht worden.

## Ergebnisse

Beispielhaft für die Resultate der Stichtagsmessungen sind in Abb. 3 und Tab. 2 die Ergebnisse für Juni 2015 dargestellt. Im Frühling und Sommer 2015 herrschten trotz des trockenen Jahres an der Usa influente Verhältnisse. Das Grundwasser strömt aus Westen, Norden und Osten in den westlichen Bereich des Sprudelhofes. Das aus Westen kommende Grundwasser unterströmt dabei offensichtlich die Usa. In einem kleinen Bereich um den Sprudel XII werden durchgehend höhere Grundwasserstände als in der Umgebung festgestellt. Die Grundwasserganglinien sind z. T. auffällig und zeigen abweichende Charakteristiken. In Phasen sinkender Grundwasserstände in einigen Messstellen ergeben sich zeitgleich steigende Druckpotenziale andernorts. Über die Dauer von zwei Jahren war in den Duo-Brunnen 4, 6 sowie in den Grundwassermessstellen 5 und 6 die Grundwasserdruckdifferenz mit höchstens 20 cm am geringsten und in den Duo-Brunnen 3 und 5 sowie in den Grundwassermessstellen 1, 3 und 7 zwischen mit 1,22 und 1,35 m am größten. Zum Nachweis lokaler hydraulischer Regimes wird die Datenreihe noch einige Jahre verlängert werden müssen. Dementsprechend ist eine jahreszeitliche Abhängigkeit nicht sicher zu belegen.

Anders als für die elektrische Leitfähigkeit und die Kohlendioxidkonzentration konnte bei der Temperatur ein typischer Jahresgang beobachtet werden. Dieser ist vergleichbar mit dem Temperaturgang in drei Metern Tiefe in klimatisch ähnlichen Standorten (Mattheß 1994). Im zentralen Bereich der Thermalsolefassungen ergibt sich eine ganzjährig

**Abb. 3** Isolinienkarte der Grundwasserhöhe, der Kohlendioxidkonzentration in der Bodenluft, der Wassertemperatur und der elektrischen Leitfähigkeit, Position der Messstellen am Sprudelhof im Juni 2015 und Lage nachgewiesener Abschiebungen (Satellitenfoto aus [www.google.de/maps](http://www.google.de/maps), umfangreichere Legende der Messstellen in Abb. 6)



rige Erhöhung der Grundwassertemperatur um 5 bis 10 °C (Abb. 4a). Die höchste Temperatur im oberflächennahen Grundwasser wurde im August 2015 mit 26,3 °C in der Messstelle Sprudelhof 2 bestimmt (orangefarbene Raute in Abb. 3). Diese Messstelle markiert u. a. den Randbereich der Kontamination. Hier werden die höchsten elektrischen Leitfähigkeiten und Kohlendioxidkonzentrationen nachgewiesen. Dieser Bereich reicht bis an die Usa im SW heran. Vereinzelt können auch in entfernteren Messstellen im nordwestlichen Teil des Sprudelhofes ebenfalls auffällig erhöhte Temperaturen oder elektrische Leitfähigkeiten bestimmt werden.

Mit der Ausbautiefe der Brunnen steigt die elektrische Leitfähigkeit des Grundwassers (Abb. 4b). In 20 m Tiefe werden demnach etwa 5780 µS/cm erreicht. Bei etwa

400 µS/cm an der Oberfläche ergibt sich ein Gradient von 269 µS/cm/m im Taluengrundwasserleiter. Der Duo-Brunnen 1 (dunkelblauer Kreis in Abb. 3) und die Messstelle Sprudelhof 2 (orangefarbene Raute in Abb. 3) im Zentrum der Anomalie weichen deutlich vom als Gerade dargestellten Gradienten ab. Offensichtlich wird hier das Grundwasser stärker mit Sole vermischt. Obwohl Thermalbad 1 (gelbes Quadrat in Abb. 3) die tiefste Grundwassermessstelle ist, werden hier relativ geringe elektrische Leitfähigkeiten gemessen, weil dieser Brunnen im Oberstrom des Kontaminationsbereichs gelegen ist. Ein Zusammenhang zwischen Ausbautiefe der Messstellen und der Grundwassertemperatur oder der Kohlendioxidkonzentration ist nicht zu belegen.

Für die Sprudel VII und XII liegen von Oktober 2013 bis September 2015 zweijährige Messreihen vor (Abb. 5).

Tab. 2 Physikochemische Kennwerte der Stichtagsmessung im Juni 2015

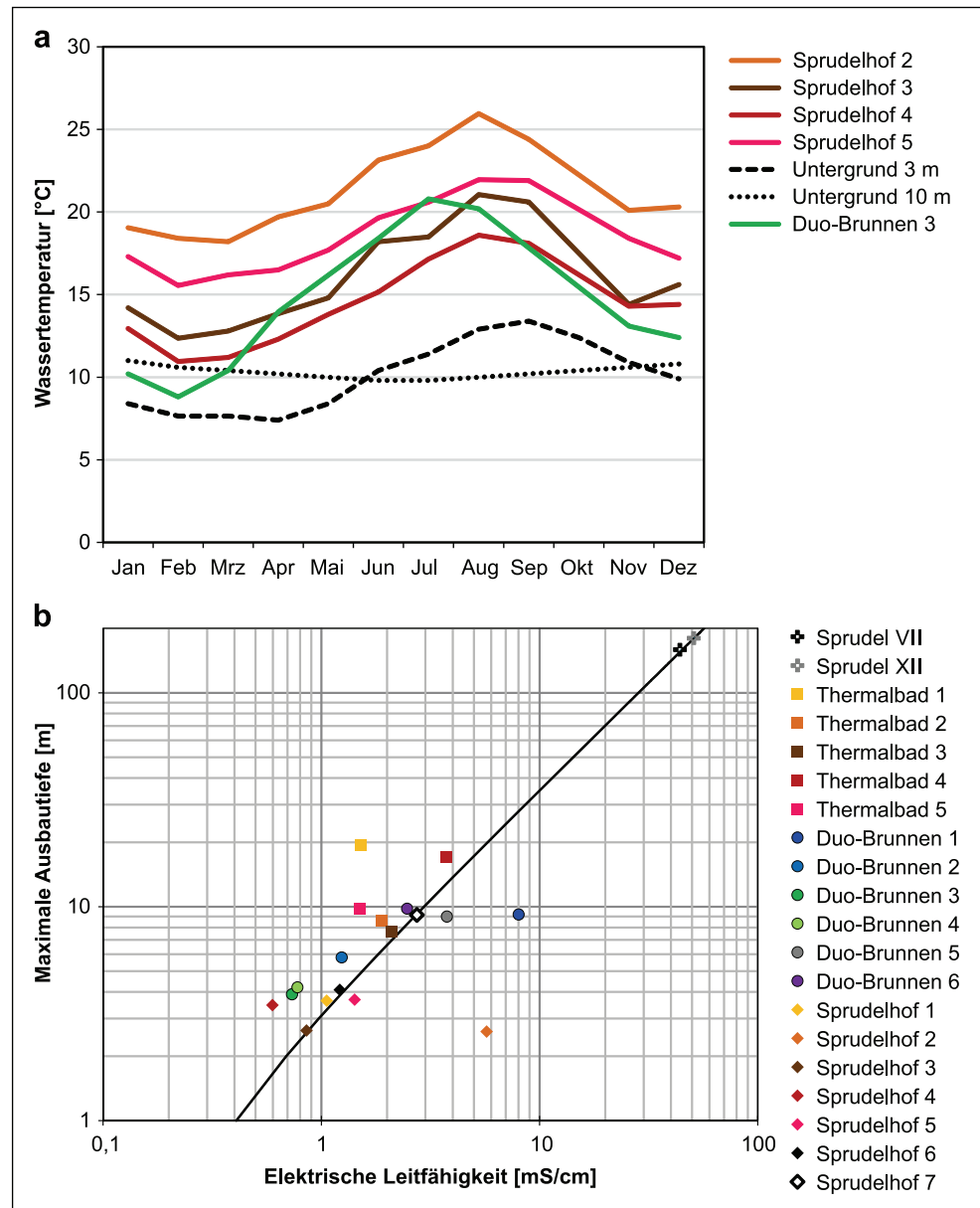
Messtelle	Lage (UTM Zone 32U)	Kote [m + NN]	Brunnentiefe [m]	GW-Stand [m + NN]	Temperatur [°C]	pH-Wert [–]	Elektrische Leitfähigkeit bei 25 °C [ $\mu$ S/cm]	Salinität [‰]	Sauerstoffgehalt [mg/l]	Redox-potenzial [mV]	Kohlen-dioxid [%-Vol.]
Sprudel VII	–	146,5	159,5	–	30,3	6,26	44.500	28,9	0,95	65	–
Sprudel XII	–	146,7	180,1	–	30,8	6,21	51.800	34,3	0,53	6	–
Sprudelkammer	–	140,97	–	141,27	25,2	6,29	5740	3,1	1,23	53	–
Duo-Brunnen 1	481 711 5579 472	143,44	9,2	140,94	18,9	6,29	8020	4,4	2,50	284	> 5
Duo-Brunnen 2	481 768 5579 404	143,97	5,8	141,13	16,6	7,05	1240	0,4	4,42	234	1,54
Duo-Brunnen 3	481 847 5579 451	143,86	3,9	141,92	18,4	7,34	734	0,1	7,21	170	1,28
Duo-Brunnen 4	481 836 5579 579	143,87	4,2	141,27	17,7	7,6	777	0,1	7,06	273	0,14
Duo-Brunnen 5	481 759 5579 633	143,72	9,0	140,80	16,8	6,53	3760	1,9	3,12	182	2,02
Duo-Brunnen 6	481 812 5579 633	146,14	9,8	142,04	17,3	6,95	2470	1,1	5,83	258	3,55
Sprudelhof 1	481 696 5579 495	144,04	3,64	140,72	17,1	6,98	1058	0,3	4,81	229	2,85
Sprudelhof 2	481 781 5579 503	143,15	2,61	141,13	25,4	6,37	5720	3,1	3,12	112	> 5
Sprudelhof 3	481 782 5579 519	143,18	2,64	141,15	19,9	7,18	855	0,2	5,91	92	0,58
Sprudelhof 4	481 732 5579 420	144,13	3,47	141,00	16,2	6,78	597	0,0	3,72	218	3,45
Sprudelhof 5	481 752 5579 531	143,42	3,68	140,92	21,0	7,41	1421	0,5	6,69	134	0,18
Sprudelhof 6	481 732 5579 584	143,82	4,09	141,11	14,9	7,45	1215	0,4	4,46	9	1,52



**Tab. 2** Physikochemische Kennwerte der Stichtagsmessung im Juni 2015 (Fortsetzung)

Messstelle	Lage (UTM Zone 32U)	Kote [m + NN]	Brunnentiefe [m]	GW-Stand [m + NN]	Temperatur [°C]	pH-Wert [–]	Elektrische Leitfähigkeit bei 25 °C [µS/cm]	Salinität [‰]	Sauerstoffgehalt [mg/l]	Redox-potenzial [mV]	Kohlendioxid [%-Vol.]
Sprudelhof 7	481 613 5579 453	145,06	9,16	141,46	13,5	6,95	2740	1,3	5,2	171	> 1
Thermalbad 1	481 748 5579 664	145,51	19,45	142,01	16,9	7,14	1516	0,6	4,95	232	0,76
Thermalbad 2	481 759 5579 633	144,98	8,64	142,08	16,3	6,89	1884	0,8	5,82	245	0,48
Thermalbad 3	481 787 5579 601	143,96	7,62	141,34	15,2	6,88	2090	0,9	5,23	188	1,08
Thermalbad 4	481 738 5579 592	143,66	17,09	141,70	16,4	6,11	3740	1,9	3,47	134	> 5
Thermalbad 5	481 695 5579 583	143,96	9,74	141,00	18,3	7,27	1502	0,6	3,24	221	0,79
GWM Großer Teich	481 694 5579 910	–	10,46	–	12,9	7,98	569	0,0	2,47	183	0,35
Usa-Brück Kächlerstraße	481 717 5579 910	–	–	–	19,7	8,01	617	0,0	7,72	179	–
Usa-Brück Kolonnaden	481 750 5579 244	–	–	–	19,6	8,08	581	0,0	8,03	183	–

**Abb. 4** **a** Jahresgang der Wassertemperatur in einigen ausgewählten Messstellen verglichen mit der ungestörten Untergrundtemperatur für Bad Nauheim; **b** Logarithmische Auftragung der Ausbautiefe der oberflächennahen Messstellen und der Sprudel VII und XII gegen die elektrische Leitfähigkeit für die Stichtagsmessung im Juni 2015. Der Gradient der elektrischen Leitfähigkeit ist als Gerade eingetragen



Aufgrund des direkten hydraulischen Anschlusses an die sogenannte Thermalquellenspalte sind bei Sprudel XII die Temperatur im Mittel um 8 %, die elektrische Leitfähigkeit um 16 % und die Schüttung um 88 % höher als bei Sprudel VII. Im Vergleich zu Sprudel VII unterliegen die Temperatur und elektrische Leitfähigkeit größeren Schwankungen. Auch die Schüttung schwankt bei Sprudel XII stärker als bei Sprudel VII, wobei bei Sprudel VII eine temporäre (März bis Oktober 2014) Reduzierung der Schüttung um 25 % zum restlichen Beobachtungszeitraum belegt ist. Die Konzentration des in der Thermalsole gelösten Kohlendioxids kann innerhalb weniger Tage in beiden Sprudeln stark schwanken. Es ist möglich, dass die Schwankungen in den nicht beobachteten Zeiträumen noch größer sind. Die Kohlendioxidkonzentration verläuft in den Spru-

deln VII und XII phasenweise sowohl synchron als auch gegenläufig.

Die Ergebnisse der hydrochemischen Messungen sind im Piper-Diagramm in Abb. 6 und in Tab. 3 zusammengefasst; die drei Hauptgruppen sind die Thermalsole aus Sprudel VII und XII (rot in Abb. 6), Natrium-Chlorid-Wässer (orange in Abb. 6) und Natrium-Calcium-Chlorid-Hydrogencarbonat-Wässer (blau in Abb. 6). Die Natrium-Chlorid-Wässer befinden sich exakt auf der Mischungslinie zwischen der Thermalsole und dem oberflächennahen Grundwasser.

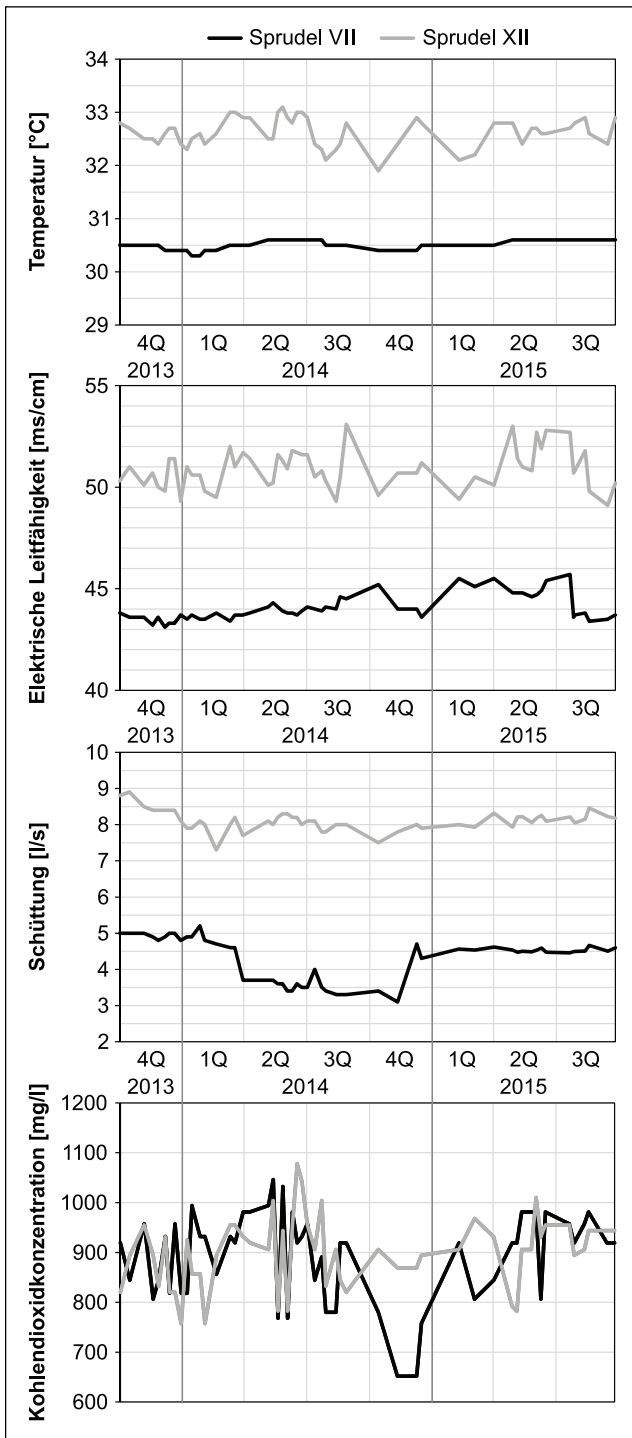


Abb. 5 Zweijährige Messreihe der Temperatur, elektrischen Leitfähigkeit, Schüttung und Kohlendioxidkonzentration der Sprudel VII und XII

**Interpretation**

Der tiefste Bereich der Grundwasseroberfläche im Areal westlich des Sprudelhofes folgt nicht dem Verlauf der Usa, sondern markiert möglicherweise den historischen Bach-

lauf. Die Taunussüdrandstörung stellt vermutlich für den obersten Grundwasserleiter eine bevorzugte Wasserwegsamkeit dar.

Der erhöhte oberflächennahe Grundwasserstand im Bereich der Sprudelkammer, die erhöhte Grundwassertemperatur, die hohe elektrische Leitfähigkeit und die auffälligen Kohlendioxidgehalte sind starke Indizien dafür, dass dort Thermalsole infolge einer Kurzschlussströmung auf seinem Aufstiegsweg unerwünscht in den Talauenaquifer gelangt. Hierfür kommen natürlich bedingte, z. B. tektonische, Aufstiegswege oder Undichtigkeiten der Ausbauverrohrung der Sprudelbohrungen in Frage.

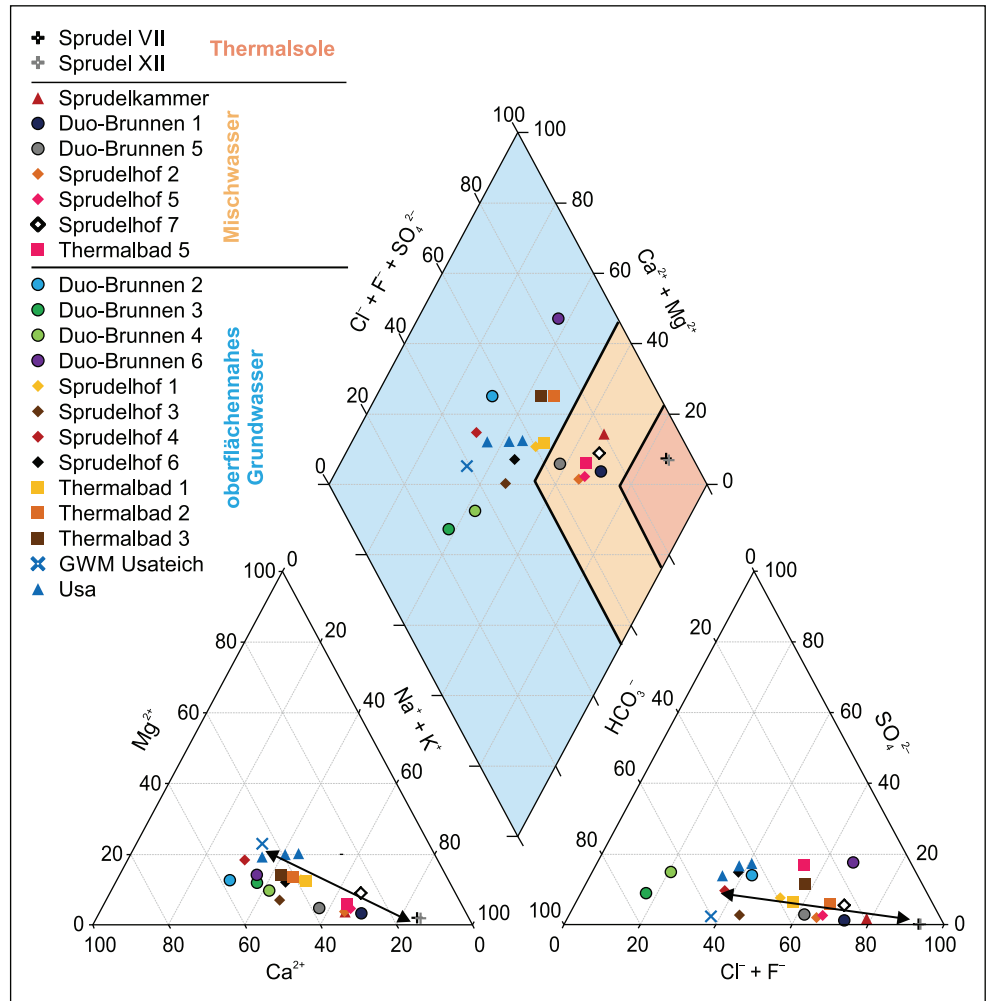
Die „Kontaminationsfähne“ ist u. a. an den Isolinien der elektrischen Leitfähigkeit und des Kohlendioxidgehaltes zu erkennen. Die Ausbreitung der Belastung wird durch die hydrochemischen Daten evident. In der Messstelle am Großen Teich wird die geringste Mineralisation angetroffen (Tab. 3). Die Zusammensetzung des Grundwassers am Großen Teich wird in dieser Studie als Referenz für unbelastetes Wasser verwendet. Als Endglied der Mischungsreihe ergibt sich daraus ein Mischungsverhältnis von Sole zu oberflächennahem Grundwasser von etwa 1:20 (Tab. 4).

Die Schwankungen der Temperatur und der elektrischen Leitfähigkeit in Sprudel XII bei vergleichsweise konstanten Verhältnissen im Sprudel VII können darauf zurückzuführen sein, dass an defekten Stellen der Fassung zeitweise oberflächennahes Grundwasser eindringt und die Thermalsole beim Aufstieg in der Fassung verdünnt.

Nach DIN 4030-1 (2008) wirkt das Grundwasser durch die Kohlendioxidkonzentration flächendeckend stark bis sehr stark angreifend auf die Gründungselemente des denkmalgeschützten Ensembles des Sprudelhofes. Zusätzlich bewirkt der pH-Wert der Thermalsole sowie der Wässer aus den Fassungen Sprudelkammer, Duo-Brunnen 1 und 5, Grundwassermessstellen Sprudelhof 2, Thermalbad 4 und 7 einen schwachen Betonangriff. Es ist zu befürchten, dass das Kohlendioxid seit Jahrzehnten zur Lösung von Kalk aus dem Beton führt und dieser dadurch entfestigt wird (Bonzel und Locher 1968).

Außerhalb der Hauptkontamination gelegene Belastungsbereiche im Nordwesten sind vermutlich auf eine hydraulische Verbindung des ersten und zweiten Grundwasserstockwerkes zurückzuführen. Die Messstellen Thermalbad 5 (rosa Quadrat in Abb. 3) und Duo-Brunnen 5 (grauer Kreis in Abb. 3), flacher ausgebaut und nur im obersten Grundwasserstockwerk verfiltert, befinden sich unweit der Altfassungen Sprudel IX (Teufe 49,0 m) und Mineralwasserbrunnen 8 (Teufe 29,5 m) (vgl. Abb. 2). Es ist anzunehmen, dass durch die Altfassungen Kurzschlüsse in das tiefere Grundwasserstockwerk existieren. Die Thermalsole kann vermutlich in den Altbohrungen aufsteigen. Auch der Ausbau der Messstelle Thermalbad 4 (rotes Qua-

**Abb. 6** Piper-Diagramm der Wasserproben aus den Sprudeln VII und XII, der Grundwassermessstellen, aus der Usa und einer Grundwassermessstelle am Großen Teich, etwa 400 m nördlich des Sprudelhofes (Position der Messstellen in Abb. 3). Die Mischungsreihe ist mit zweispitzigen, schwarzen Geraden dargestellt



drat in Abb. 3), deren Filterstrecke bis in eine Tiefe von 17,9 m reicht, und somit eine hydraulische Verbindung des mittleren Grundwasserstockwerks mit dem oberen erzeugt, trägt zur Kontaminationsausbreitung bei.

**Schlussfolgerungen**

Schon Bunsen (1841) und Ludwig (1855a) nahmen an, dass nicht der hydrostatische Druck, sondern Gaslift den Soleaufstieg aus größeren Tiefen verursacht. Die Thermalsole nutzte die Taunussüdrandstörung und die als Thermalquellenpalte bekannte Abschiebung, um aus dem Thermalwasserreservoir, das sich an der Basis des Massenkalkes oder in noch tieferen Schichten befindet, aufzusteigen. Vor der bohrtechnischen Erschließung des Vorkommens stieg die Thermalsole entlang dieser Störungen bis in Oberflächennähe auf und vermischte sich innerhalb der tertiären und quartären Deckschichten mit dem flachen Talauengrundwasservorkommen (vgl. Dunker 1857). Dadurch erfolgte

eine Abkühlung und Verdünnung der Thermalsole zu Mineralwasser, was bereits Bunsen (1837) vermutete.

Dieser Vorgang kann noch weiter differenziert werden. Nach derzeitigem Kenntnisstand existieren in den tertiären und quartären Sedimenten zwei Grundwasserstockwerke, die durch eine Tonschicht getrennt sind (Abb. 2). Nach Westen findet ein Übergang in einen stark verwitterten Sandsteingrundwasserleiter statt, der diese Stockwerke lokal hydraulisch verbindet. Im mittleren Grundwasserleiter werden signifikant höhere Lösungsgehalte, Temperaturen und elektrische Leitfähigkeiten gemessen.

Durch zahlreiche Eingriffe in den Untergrund hat der Mensch in den vergangenen Jahrhunderten die natürlichen Aufstiegswege der Thermalsole, deren Vermischung und Verdünnung mit geringer mineralisiertem und kälterem Grundwasser in den tertiären und quartären Lockergesteinen sowie die Ausbreitung des Thermalwassers in den oberflächennahen Grundwasserleitern verändert. Bei den beiden ältesten Bohrungen wurde das Mineralwasser noch im oberen Grundwasserleiter angetroffen. Bereits die Bohrungen III und IV wurden diesbezüglich nicht mehr fündig,



**Tab. 3** Übersicht der Ergebnisse der physikochemischen Kennwerte der Stichtagsmessung im Juni 2015

Messstelle	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Si <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	TDS	BF [%]
Sprudel VII	10,2	<b>10.276</b>	22,4	367	130	1489	35,1	9,27	18.014	<0,01	13,4	18,6	46,5	2.146	32.579	-0,05
Sprudel XII	12,3	12.386	30,8	433	144	1661	49,2	5,49	21.905	<0,01	16,0	11,1	50,4	2.390	39.095	-1,46
Sprudelkammer	0,92	848	0,95	36,1	26,1	377	3,47	0,51	1638	0,19	3,27	1,19	50,0	695	3682	0,62
Duo-Brunnen 1	1,36	1250	2,07	45,1	30,6	416	5,36	0,30	2135	1,88	1,51	3,95	48,0	1.134	5075	-0,89
Duo-Brunnen 2	0,22	72,5	0,09	10,4	18,6	134	1,37	0,63	171	0,24	0,18	12,4	81,4	308	811	-0,80
Duo-Brunnen 3	0,06	56,0	0,11	14,2	11,4	73,3	0,44	0,58	37	0,05	1,20	16,9	31,4	349	591	-4,15
Duo-Brunnen 4	0,04	61,4	<0,03	4,24	9,89	74,4	0,50	0,78	79	0,04	0,91	12,2	52,9	243	539	-3,29
Duo-Brunnen 5	0,49	455	0,84	24,1	20,5	265	2,96	0,75	803	0,79	0,71	2,65	51,4	732	2359	-0,97
Duo-Brunnen 6	0,16	193	0,24	10,1	41,6	224	1,48	0,33	546	0,09	0,27	37,2	210	199	1463	-1,24
Sprudelhof 1	0,07	98,9	<0,05	9,26	14,7	74,2	0,59	0,16	176	0,32	0,13	0,81	34,4	226	635	0,78
Sprudelhof 2	0,83	772	1,67	33,3	24,4	345	3,21	0,53	1213	1,55	1,19	4,15	50,9	1043	3495	2,70
Sprudelhof 3	0,08	75,8	0,15	8,95	6,61	74,4	0,44	0,15	121	0,24	0,11	11,9	10,1	246	556	-0,53
Sprudelhof 4	0,02	34,6	0,09	5,70	12,2	55,9	0,36	0,20	71	0,21	0,24	1,66	25,3	176	383	0,12
Sprudelhof 5	0,07	172	0,15	6,82	6,56	70,7	0,60	0,38	264	0,27	0,09	20,6	14,2	210	767	1,84
Sprudelhof 6	0,08	115	<0,05	1,66	16,8	99,4	0,79	0,97	143	0,06	0,14	45,2	77,2	307	808	-0,51
Sprudelhof 7	0,41	371	0,60	18,3	27,7	127	1,88	0,17	631	0,33	0,45	15,7	66,9	360	1621	0,00
Thermalbad 1	0,17	169	0,16	8,93	22,6	108	1,19	0,51	282	0,26	0,26	7,68	44,1	346	991	0,88
Thermalbad 2	0,18	182	0,18	8,83	29,9	138	1,39	0,30	383	0,26	0,30	22,0	50,3	329	1146	-0,45
Thermalbad 3	0,19	190	0,24	8,77	35,3	170	1,15	0,35	396	0,34	0,33	37,7	123	333	1296	0,44
Thermalbad 4	0,83	707	1,47	32,1	5,73	63,6	<2,5	0,50	967	0,50	0,68	2,17	16,5	467	2265	0,22
Thermalbad 5	0,06	160	0,06	11,6	6,44	72,7	0,90	1,22	203	0,05	0,23	39,5	93,0	184	772	0,57
Thermalbad 7	1,38	1491	3,49	65,5	35,6	179	3,59	7,65	2450	1,06	2,62	4,64	18,5	557	4822	-0,40
GWM Großer Teich	0,01	38,6	1,13	5,30	15,6	49,4	0,21	0,24	75	0,36	0,06	3,32	6,6	211	407	-2,54
Usa-Brück	0,02	41,3	0,11	7,95	13,6	53,6	<0,3	0,11	65	0,28	0,11	16,1	36,1	169	404	2,65
Küchlerstraße																
Usa-Brück	0,01	40,1	0,13	7,88	13,2	47,7	<0,3	0,16	65	0,26	0,05	12,2	35,4	163	386	-0,66
Kolonaden																

Alle Konzentrationen in mg/l, TDS gesamter Lösungsgehalt, BF Bilanzfehler

**Tab. 4** Berechnung des Mischungsverhältnisses zwischen Thermalsole und oberflächennahem Grundwasser

Kennwert	Thermalsole <sup>a</sup>	GWM Großer Teich	Mischwasser, gemessen <sup>b</sup>	Mischwasser, berechnet im Verhältnis 1:20	Quotient Mischwasser gemessen/berechnet
Lithium (Li <sup>+</sup> )	11,3	0,01	0,58	0,55	1,05
Natrium (Na <sup>+</sup> )	11.331	38,6	555	576	0,96
Ammonium (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	26,6	1,13	0,96	2,34	0,41
Kalium (K <sup>+</sup> )	400	5,30	24,2	24,1	1,00
Magnesium (Mg <sup>2+</sup> )	137	15,6	18,1	21,4	0,84
Calcium (Ca <sup>2+</sup> )	1575	49,4	240	122	1,96
Strontium (Sr <sup>2+</sup> )	42,2	0,21	2,47	2,21	1,12
Fluorid (F <sup>-</sup> )	7,38	0,24	0,67	0,58	1,15
Chlorid (Cl <sup>-</sup> )	19.959	74,8	900	1022	0,88
Bromid (Br <sup>-</sup> )	14,7	0,06	0,82	0,76	1,08
Nitrat (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	14,9	3,32	12,2	3,87	3,15
Sulfat (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	48,4	6,57	48,3	8,57	5,63
Hydrogencarbonat (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	2268	211	688	309	2,23
Gesamtmineralisation	35.837	407	2491	2094	1,19

Alle Konzentrationen in mg/l

<sup>a</sup>Mittelwert der Konzentrationen aus Sprudel VII und XII aus Tab. 3

<sup>b</sup>Mittelwert der Konzentrationen in den Messstellen Sprudelkammer, Duo-Brunnen 1 und 5, Sprudelhof 2, 5 und 7 sowie Thermalbad 5 aus Tab. 3

sondern stießen erst in größerer Tiefe auf Mineralwasser (Abb. 2). Mit dem Abteufen der tiefen Sprudel VII, XII und XIV versiegten die Sprudel aus den oberflächennahen Grundwasserleitern. Das natürliche Aufstiegs- und Mischungssystem wurde technisch unterbrochen, da die Thermalsole quasi direkt, ohne Umweg, aus der Thermalquellenspalte gewonnen wurde.

Die Schüttungsraten der Sprudel VII und XII betrug ursprünglich etwa 28 und 14 l/s, reduzierten sich aber von 1855 bis 1900 aufgrund schadhafter Verrohrung um die Hälfte (Bromeis 1848, Lepsius 1900). Durch die 1906/1907 erfolgte Neuverrohrung des Sprudel XII konnte dieses Problem zumindest temporär gelöst werden (Grönke 1962; Scharpff 1972). Die Verrohrungen der Sprudel VII, XII und XIV sind nunmehr zwischen 110 und 159 Jahre alt. Bohrlochuntersuchungen haben gezeigt, dass die Verrohrungen an mehreren Stellen durch die korrosive Thermalsole beschädigt sind und insbesondere an den Nahtstellen so stark angegriffen sind, dass ein direkter hydraulischer Kontakt in das Nebengestein besteht (Sass und Schäffer 2013).

Der Schlussfolgerung eines unkontrollierten und dauerhaften Thermalsolewassertretes aus den Sprudeln VII und XII und deren Vermischung mit Grundwasser in oberflächennahen Schichten wird durch sämtliche erhobene Kennwerte gestützt. Somit ist der natürliche Soleaufstiegs- und Mischungssystem in jüngster Zeit zumindest teilweise reaktiviert worden.

Daraus ergeben sich einige Konsequenzen für den Sprudelhof. Nach Sarrazin und Schultze (1911) befand sich die Basis der Sprudelkammer beim Bau 0,5 bis 0,8 m unterhalb

des Grundwasserspiegels. Diese Situation hat sich seither nicht wesentlich verändert, heute befindet sich die Sprudelkammer zwischen 0,3 und 0,7 m unter der Grundwasseroberfläche. Die Fundamente der Sprudelkammer sind daher kontinuierlich einer betonaggressiven Wirkung des Grundwassers ausgesetzt.

Bei Aufenthalten in der Sprudelkammer oder bei Erdarbeiten auf dem Areal des Sprudelhofes kann die Gefahr einer Kohlendioxidvergiftung für Mensch und Tier nicht ausgeschlossen werden.

## Ausblick

Es ist geplant, mit einem hydraulischen Verschluss der Sprudel VII und XII (und XIV) den unkontrollierten Kohlendioxid- und Soleaustritt aus den Fassungen zu unterbinden und zuvor mit Neubohrungen einen neuen Aufstiegs- und Mischungssystem für die Thermalsole zu schaffen. Ein möglichst umfassendes Verständnis der Wechselwirkung der drei Phasen Sole, Kohlendioxid und Grundwasser im Untergrund ist nötig, um eine Brunnensanierung erfolgreich durchführen zu können. Infolge der vergleichsweise starken tektonischen Beanspruchung in Verbindung mit der durch den Kontakt zur Sole bedingten, heute andauernden Gesteinsalteration (Kirnbauer et al. 2012), ist die Prognose der Bohr- und ausbautechnischen Kennwerte mit Unsicherheiten in der räumlichen Zuordnung behaftet.

Es ist beabsichtigt, auf der Grundlage eines räumlichen Modells ein dreidimensionales, instationäres Multiphasenmodell zu erstellen, mit dem unterschiedliche Sanierungs-

szenarien simuliert, verglichen und Prognosen getroffen werden können. Das Modell soll u. a. dazu beitragen, geeignete Bohrstandorte zu definieren, eine optimale Anzahl von Entlastungsbohrungen zu ermitteln, Sole-Förderraten in den Neufassungen abzuschätzen und durch die Variation von Kennwerten zu simulieren, wie das System Sole-Grundwasser-Kohlendioxid-Bodenluft im Untergrund manipuliert werden kann, um schließlich erfolgversprechende Sanierungsvarianten darzustellen.

**Danksagung** Wir danken Frank Thielmann und Thomas Müller, Stiftung Sprudelhof; Susanne Althans-Edmaier, Detlef Strack und Thomas Müller, Hessisches Baumanagement; Gerhard Darschin, Liz Elsäßer und Manfred Walter, Dezernat Bergaufsicht des Regierungspräsidiums Darmstadt, für die freundliche Unterstützung und Zusammenarbeit. Wir danken zwei Reviewern für ihre konstruktiven Anmerkungen.

## Literatur

- Bode, F.: Nauheim, seine natürlich warmen Soolquellen und deren Wirkung nebst einer kurzen Nachricht über den Schwalheimer Mineralbrunnen. Verlag Theodor Fischer, Kassel (1845)
- Bode, F.: Das Soolbad Nauheim. Ber Oberhess Ges Natur Heilkd Gießen **1**, 41–44 (1847)
- Bonzel, J., Locher, F.W.: Über das Angriffsvermögen von Wässern, Böden und Gasen auf Beton – Anmerkungen zu den Normentwürfen DIN 4030E und DIN 1045 E. Beton **10–68**, 401–404 und **11–68**, 443–445 (1968)
- Breh, W.: Erkundung und Sanierung kontaminierter geringmächtiger Grundwasserleiter. Schriftenr Angew Geol Karlsruhe **52**, 1–170 (1998)
- Bromeis, C.: Der grosse Soolsprudel zu Nauheim. Ber Wetterauischen Ges Gesamte Naturkd Hanau **1846/47**, 47–78 (1848)
- Bunsen, R.: Untersuchung des Nauheimer Mineralwassers. J Prakt Chem **12**(1), 156–166 (1837). doi:10.1002/prac.18370120122
- Bunsen, R.: Ueber die Nauheimer Thermalquellen. Stud Göttingischen Ver Bergmännischer Freund **4**, 361–365 (1841)
- Carlé, W.: Die Mineral- und Thermalwässer von Mitteleuropa – Geologie, Chemismus, Genese. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart (1975)
- Chelius, C.: Geologischer Führer durch den Vogelsberg seine Bäder und Mineralquellen – Roths illustrierte Führer 6. Roth, Gießen (1905)
- DIN 4030-1: Beurteilung betonangreifender Wässer, Böden und Gase – Teil 1: Grundlagen und Grenzwerte. Beuth Verlag, Berlin (2008)
- Dombrowski, H.: Balneologische Untersuchungen der Nauheimer Quellen. Zbl Bakteriell **178**, 83–90 (1960)
- Dunker, E.: Altes und Neues über Nauheim und seine Soolquellen. Ber Oberhess Ges Natur Heilkd Gießen **6**, 7–11 (1857)
- Griesshaber, E., O’Nions, R.K., Oxburgh, E.R.: Helium and carbon isotope systematics in crustal fluids from the Eifel, the Rhine Graben and Black Forest, Federal Republic of Germany. Chem Geol **99**, 213–235 (1992)
- Grönke, L.: Der Friedrich Wilhelm-Sprudel von Bad Nauheim, seine Erbohrung und Neuverrohrung. Heilbad Kurort Gesamte Bäderwes **10**, 206–208 (1962)
- Hessisches Landesamt für Bodenforschung: Geologische Karte von Hessen 1 : 25 000. Blatt 5618 Friedberg. HLfB, Wiesbaden (1976)
- Höltling, B.: Bemerkungen zur Herkunft der Salinarwässer am Taunusrand. Geol Jahrb Hess **105**, 211–221 (1977)
- Homann, S.: Bad Nauheim – Künstlerische Ausgestaltung von Susanne Homann. Werkstatt moderner Lichtbildkunst, Darmstadt (1912). 47 S. davon 40 fotografische Tafeln
- Kirnbauer, T.: Hydrothermale Bildungen des Thermalwassersystems von Bad Nauheim (Wetterau) und dessen Alter. Jahresber Wetterauischen Ges Gesamte Naturkd Hanau **158**(2), 39–96 (2008)
- Kirnbauer, T., Wagner, T., Taubald, H., Bode, M.: Post-Variscan hydrothermal vein mineralization, Taunus, Rhenish Massif (Germany): Constraints from stable and radiogenic isotope data. Ore Geol Rev **48**, 239–257 (2012). doi:10.1016/j.oregeorev.2012.03.010
- Kümmerle, E.: Erläuterungen zur Geologischen Karte von Hessen 1 : 25 000. Blatt 5618 Friedberg. Hessisches Landesamt für Bodenforschung, Wiesbaden (1976)
- Lepsius, R.: Festschrift zur Weihe des neuen Soolsprudels zu Bad Nauheim. Großherzogliches Ministerium der Finanzen, Abteilung für Forst- und Kameralverwaltung, Darmstadt (1900)
- Leschik, G.: Sporen aus dem Salton des Zechsteins von Neuhoof bei Fulda. Palaeontogr **100**, 122–142 (1956)
- Loges, A., Wagner, T., Kirnbauer, T., Göb, S., Bau, M., Berner, Z., Markl, G.: Source and origin of active and fossil thermal spring systems, northern Upper Rhine Graben. Ger Appl Geochem **27**, 1153–1169 (2012). doi:10.1016/j.apgeochem.2012.02.024
- Ludwig, R.: Einige ergänzende und erläuternde Bemerkungen über die Sprudel zu Nauheim, mit Beziehungen auf die Schrift des Bergeleuten Otto Weiss „die Nauheimer grossen Sprudel etc.“. Ber Oberhess Ges Natur Heilkd Gießen **5**, 66–70 (1855a)
- Ludwig, R.: Geologische Specialkarte des Grossherzogthums Hessen und der angrenzenden Landesgebiete im Massstabe von 1 : 50 000. Mittelrhein Geologischer Verein, Darmstadt (1855b)
- Mattheß, G.: Die Beschaffenheit des Grundwassers – Lehrbuch der Hydrogeologie Bd. 2. Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart (1994)
- Michels, R., Schmidt, S.: Die Heilquellen des hessischen Staatsbades Bad Nauheim – Fakten und Daten im Überblick. Landesamt für Wasserwirtschaft Rheinland-Pfalz, Mainz (2000)
- Sarrazin, O., Schultze, F.: Die Neuanlagen in Bad Nauheim. Zentralbl Bauverwalt **31**(89), 545–550 (1911)
- Sass, I., Schäffer, R.: Sanierungskonzepte der Sprudelbohrungen Bad Nauheims. Unveröffentlichtes Gutachten der TU Darmstadt, 67 S. (2013)
- Scharpff, H.-J.: Die Mineralwässer der Wetterau (Hessen). Hydrogeologische und hydrochemische Untersuchungen im Niederschlagsgebiet der Nidda. Dissertation, TH Darmstadt, 256 S. (1972)
- Schönhals, E.: Geologie der Umgebung von Bad-Nauheim und Friedberg (Oberhessen) unter besonderer Berücksichtigung der Tertiärablagerungen. Abh Hess Geol Landesanst Darmstadt **9**(1), 1–134 (1936)
- Schreiber, F.: Die neue Fassung und das Verhalten des Soolsprudels Nr. VIII in Nauheim. Notizbl Verein Erdkd Verwandte Wiss Darmstadt **1857**(6), 41–45 (1857)
- v. Werveke, L.: Die Richtung der Nauheimer Thermalquellenspalte. Z Prakt Geol **21**, 49–54 (1913)
- Wilhelmi, H.: Situationsplan von der kurfürstlichen Hessischen Saline Nauheim mit Legende. , (1828)

---

---

## **Anhang C – Multimethod Exploration of the Hydrothermal Reservoir in Bad Soden-Salmünster, Germany**

---

In Veröffentlichung als:

Schäffer R, Bär K & Sass I (2018, accepted): Multimethod Exploration of the Hydrothermal Reservoir at Bad Soden-Salmünster, Germany. German Journal of Geology.

---

1 **Multimethod Exploration of the Hydrothermal Reservoir in Bad Soden-Salmünster,**  
2 **Germany**  
3 **Multimethodenexploration des Hydrothermalen Vorkommens in Bad Soden-**  
4 **Salmünster, Deutschland**

5  
6 Rafael Schäffer<sup>1</sup>, schaeffer@geo.tu-darmstadt.de (corresponding author)

7 Kristian Bär<sup>1</sup>, baer@geo.tu-darmstadt.de

8 Ingo Sass<sup>1,2</sup>, sass@geo.tu-darmstadt.de

9  
10 <sup>1</sup>Institute of Applied Geosciences, Geothermal Science and Technology

11 Technische Universität Darmstadt

12 Schnittspahnstrasse 9

13 64287 Darmstadt

14 Germany

15  
16 <sup>2</sup>Darmstadt Graduate School of Excellence Energy Science and Engineering

17 Technische Universität Darmstadt

18 Jovanka-Bontschits-Strasse 2

19 64287 Darmstadt

20 Germany

21

22

23

24 **Abstract**

25 The Spessart Spa at Bad Soden-Salmünster extracts carbon dioxide bearing thermal brine  
26 from three wells. To utilise the thermal brine for balneology in the spa it is necessary to heat  
27 the brine, given that the maximum temperature is 'only' 23.7 °C. The management of the spa  
28 intends to lower financial expenses by increasing the utilisation of renewable energies. This  
29 has led to the investigations presented here, focussing on whether hotter brine could be  
30 produced by deepening existing wells or drilling new deeper wells. Additionally, optional heat  
31 supply from shallow geothermal systems is examined.

32 The wells of Bad Soden-Salmünster are the deepest drill holes in the region reaching a depth  
33 of 539 m. Since there are neither deeper wells nor available geophysical exploration data,  
34 predicting the geological structure of the deeper underground is a challenging aspect of this  
35 exploration. Therefore, a multimethod approach has been chosen here. Firstly, a  
36 combination of historical data and new measurements is used to discuss origin and genesis  
37 of the thermal brine. Secondly, using literature data and an outcrop analogue study, the

38 geological units beneath Bad Soden-Salmünster are predicted and assigned petrophysical  
39 properties. Thirdly, the open-flow potential of the used wells and data from pumping tests are  
40 evaluated. Finally, the geothermal potential of the reservoir at Bad Soden-Salmünster is  
41 estimated. The chosen multimethod approach is shown to provide a comparatively quick and  
42 cost efficient option for establishing a reliable database that enables geothermal exploration  
43 decisions as well as future simulations of different geothermal utilisation scenarios.

44

#### 45 **Kurzfassung**

46 Die Spessart-Therme in Bad Soden-Salmünster nutzt kohlendioxidhaltige Thermalsole aus  
47 drei Bohrungen für balneologische Zwecke. Da die Soletemperatur maximal 23,7 °C beträgt,  
48 muss vor der Nutzung die Sole aufgeheizt werden. Der Betreiber der Therme beabsichtigt  
49 durch die verstärkte Nutzung erneuerbarer Energien Kosten zu sparen. Deswegen soll  
50 geprüft werden, ob durch die Vertiefung der bestehenden Brunnen oder durch das Abteufen  
51 tieferer Bohrungen heißere Sole erschlossen werden kann. Außerdem sollen Optionen zur  
52 Nutzung oberflächennaher Geothermie zur Bereitstellung von Wärme durch die Nutzung von  
53 Wärmepumpen ermittelt werden.

54 Da die Sprudelbrunnen Bad Soden-Salmünsters mit einer maximalen Teufe von 539 m die  
55 tiefsten Bohrungen der Region sind und auch kaum weitere Kenntnisse über den Aufbau des  
56 tieferen Untergrundes vorhanden sind, wird hier ein Multimethodenansatz zur  
57 geothermischen Erkundung gewählt. Erstens werden historische Daten und Zeitreihen mit  
58 dem Ergebnis eigener hydrochemischer Messungen kombiniert, um Aussagen über Herkunft  
59 und Genese der Thermalsole zu treffen. Zweitens werden anhand von Literaturdaten und  
60 einer Aufschlussanalogstudie eine Vorhersage geologischer Einheiten im Untergrund Bad  
61 Soden-Salmünster getroffen und diesen petrophysikalische Kennwerte zugeordnet. Drittens  
62 werden Förderraten der Thermalsole und Pumpversuchsdaten ausgewertet, um hydraulische  
63 Kennwerte für die verschiedenen geologischen Einheiten zu ermitteln. Abschließend wird  
64 das geothermale Potenzial im Untergrund der Spessart-Therme in Bad Soden-Salmünster  
65 abgeschätzt.

66 Der gewählte Multimethoden-Ansatz ist eine wirtschaftliche und schnelle Möglichkeit, eine  
67 Datengrundlage zu schaffen, um Entscheidungen hinsichtlich einer geothermalen Nutzung  
68 herbeizuführen.

69

70 **Keywords:** geothermal, exploration, exploitation, thermal brine, mineral water, well reuse

71 **Schlüsselwörter:** Geothermie, Erkundung, Thermalsole, Mineralwasser, Nutzung von  
72 Bestandsbohrungen,

73

## 74 **1. Introduction**

### 75 **1.1 Motivation**

76 The national Climate Action Plan 2050, adopted by the German government at the end of  
77 2016, includes the aim of achieving greenhouse gas neutrality in Germany by the middle of  
78 this century (BMUB 2016a/b). Indeed, fundamental social transformations and numerous  
79 actions are needed to reach this ambitious goal, one of which is the expansion of geothermal  
80 energy utilisation.

81 Geothermal energy can contribute significantly to base load compatible and decentralized  
82 electricity and heat supply. The reuse of existing wells, for example from hydrocarbon  
83 exploration, mining or spas, can be a cost-efficient possibility for exploiting geothermal  
84 energy. There is a possibility of reusing abandoned or idle wells (Caulk & Tomac 2017),  
85 however, there might be attempts to implement a combined use.

86 The Spessart Spa at Bad Soden-Salmünster, situated in the Kinzig Valley 60 km east of  
87 Frankfurt (Fig. 1), is an important economic factor in this rural region. Several competing  
88 thermal spas are located in the greater Frankfurt area and this strong competition has led to  
89 the necessity of continuous cost cutting. As the brine temperature is not sufficient for direct  
90 use in swimming pools, it has to be heated by other heat sources, currently fossil fuels,  
91 resulting in high costs and a disadvantage for the particular facility. The spa operator intends  
92 to replace the use of fossil fuels with renewable energies. Therefore, this study investigates  
93 if, by deepening existing wells or by drilling new wells, hotter brine could be found and  
94 exploited to reduce or even avoid additional brine heating. In addition, this study surveys the  
95 potential of borehole heat exchangers in inoperative wells for geothermally heating the bath  
96 with heat-pumps.

97

### 98 **1.2 Thermal, mineral and acidulous waters in Hesse**

99 The federal state of Hesse and adjacent regions are rich in mineral water resources  
100 (Jochheim 1858; Carlé 1958, 1975; Hölting 1969, 1977; Käß & Käß 2007). Mineral springs  
101 can be found typically in valley bottoms or on the edge of mountain ranges (Fig. 1). Faults as  
102 vertical conduits, geogenic carbon dioxide, and a low rate of groundwater recharge favour  
103 the ascension of high-mineralised thermal waters from greater depths. Geologically, the  
104 mineral waters can be classified into four provinces. They originate (a) from the Quaternary,  
105 Tertiary and Triassic sedimentary rocks and the Basement in the Upper Rhine Graben and  
106 Mainz Basin (Stober et al. 1999; Stober & Bucher 1999, 2015), (b) from the Rhenish Massif  
107 (Michels 1926, Loges et al. 2012), (c) from Rotliegend in the Wetterau (Chelius 1905;  
108 Scharpff 1972, 1974), and (d) from the Zechstein in East and North Hesse (Harrassowitz  
109 1934, Vogel & Schäbitzer 1970, Hölting 1981).

110 Based on hydrochemical criteria the mineral waters can be subdivided into ten groups  
111 (Fig. 1):  
112 (1) Na-Cl-waters in the northern Upper Rhine Graben and Mainz Basin,  
113 (2) Thermal brines and Na-Cl-waters in the Nahe-Basin,  
114 (3) Thermal brines along the southern Taunus edge,  
115 (4) Thermal brines in the Neuwied Basin,  
116 (5) Acidulous Ca-HCO<sub>3</sub>-waters in the western Taunus,  
117 (6) Acidulous Na-Cl-waters in the north-eastern Taunus and Na-Cl-waters in the Westerwald,  
118 (7) Acidulous Ca-HCO<sub>3</sub>-waters in the Wetterau,  
119 (8) Acidulous brines and Na-Cl-waters in east and north Hesse, between Hanau and Fulda,  
120 (9) Acidulous Ca-HCO<sub>3</sub>-waters south to west around Kassel, as well as  
121 (10) Acidulous Na-Cl-waters along the Franconian Saale.

122 The provinces 2, 3, 7, 8 and 10 follow the Permian sedimentary environment (cf. Fig. 4).  
123 Bad Soden-Salmünster belongs to the East and North Hessian province and is here the only  
124 occurrence of carbon dioxide bearing thermal brine (cf. Tab. 2). This exceptional position is  
125 reflected in decades of controversy regarding the genesis. Beyschlag (1905) proposed that  
126 the high carbon dioxide content is of volcanic origin. In fact it is striking that carbon dioxide-  
127 containing mineral waters in Hesse are located mostly on or next to Tertiary volcanic  
128 complexes (Fig. 1). Stahl & Diederich (1975) report -5.5 ‰ δ<sup>13</sup>C for Trinksprudel. This value  
129 is in accordance with other mineral waters in the Wetterau and on the southern Taunus edge  
130 (groups 3 and 7 in Fig. 1) and supported its interpretation as volcanogenic carbon dioxide.  
131 Kußmaul & Fresenius (1990) and Griesshaber et al. (1992), however, found +0.5 ‰ δ<sup>13</sup>C in  
132 Fritz-Hamm-Sprudel. This value differs significantly from the other investigated mineral  
133 waters and fits well with Zechstein carbonate rocks (Degens & Epstein 1964, Fischer et al.  
134 2006).

135 Gymnosperm spores were found in the acidulous thermal brine of Bad Nauheim  
136 (northernmost member of group 3 in Fig. 1) in the 1960s (Ott & Dombrowski 1959). The  
137 fossils had previously been described in the Zechstein evaporites (Leschik 1956), so that an  
138 origin of the brine from Eastern Hesse was inferred (Dombrowski 1960). Hölting (1977)  
139 controverted that the existence of gymnosperms in Bad Nauheim was an evidence of a  
140 hydraulic connection between east Hesse and the Taunus southern edge, since these fossils  
141 were meanwhile detected in lower Zechstein west of the Vogelsberg and secondarily in  
142 Tertiary layers at Gießen (Fig. 1, Carlé 1975: 566-567).

143  
144  
145  
146



147 **1.3 The spa of Bad Soden-Salmünster**

148 Bad Soden-Salmünster is located at the confluence of the NE-SW flowing Kinzig River and  
149 the N-S flowing Salz Creek. The valley is located at approximately 150 m a.s.l.; the  
150 surrounding hills reach peak altitudes of about 430 m a.s.l.

151 The local mineral springs were used for industrial production of salt since the Middle Ages  
152 (Hanna 1986). The natural springs alongside the Salz Creek fell into oblivion during the 17th  
153 century. A medieval spring tapping was discovered in 1837, becoming the origin for Bad  
154 Soden-Salmünster's modern spa development. Over the past 175 years more springs were  
155 discovered and tapped, several consecutive wells were drilled (Fig. 2, Tab. 1) and many  
156 thermal bath constructions were installed. Today the König-Heinrich-Sprudel (KHS), drilled in  
157 1927/28 to a depth of 539 m and renewed in 1983/84, as well as the 503 m deep Fritz-  
158 Hamm-Sprudel (FHS), drilled and tapped in 1971/72, supply the spa with carbon dioxide  
159 bearing thermal brine. The mineral water of Trinksprudel (TS), a dual well drilled to a depth of  
160 122 m and 30 m and constructed in 1970/71, is a mixture of thermal brine and fresh water  
161 and is offered for drinking purposes. Pacificus-Sprudel (PS), drilled in 1906/07 to a depth of  
162 406 m, has been inoperative for decades.

163

164 **1.4 Geological situation**

165 The nomenclature used here follows the stratigraphic definitions by Richter-Bernburg  
166 (1953a/b), Kowalczyk & Prüfert (1974), Käding (1978) and the German Stratigraphic  
167 Commission (GSC 2016).

168 Bad Soden-Salmünster is situated within the Mid-German Crystalline Rise (Brinkmann 1948,  
169 Murawski 1965, Henk 1995, Zeh & Will 2010), the SW-NE striking core zone of the Variscan  
170 Orogeny. The rock composition of the basement beneath Bad Soden-Salmünster is so far  
171 not explored. The closest basement outcrops in relation to the spa facilities are amphibolites  
172 and gneisses located approximately 20 km southwest at the northernmost part of the  
173 Spessart Mountains (Bederke 1957).

174 Permian sedimentary rocks discordantly cover the crystalline basement and are composed of  
175 two units: Rotliegend and Zechstein. Given that the deepest boreholes in the region, König-  
176 Heinrich-Sprudel and Fritz-Hamm-Sprudel, end in the uppermost part of the Rotliegend, the  
177 total thickness of the unit is unknown and has to be estimated based on palaeogeographic  
178 reconstructions and considerations of basin evolution. The Rotliegend consists of clastic  
179 sediments, mainly claystone, siltstone and sandstone, and its closest outcrops are found in  
180 the Wetterau, 15 km west of Bad Soden-Salmünster. The Zechstein sequence, with a  
181 thickness between 153 and 222 m, was encountered entirely by the boreholes mentioned  
182 above (Tab. 1). The strata sequence is divided according to the evaporitic cycles of the  
183 Zechstein (z1 to z7) in central and northern Germany. However, the last three cycles, the

184 Ohre (z5), Friesland (z6) and Fulda Formations (z7), are summarised as Bröckelschiefer  
185 Formation, consisting of siltstone. Bröckelschiefer Formation outcrops at Bad Orb, 7 km  
186 south of Bad Soden-Salmünster. All other Zechstein Formations are composed of limestone,  
187 dolostones and siltstone and can be found in the surroundings of Gelnhausen, 15 km to the  
188 southwest. The filter sections of König-Heinrich-Sprudel, Fritz-Hamm-Sprudel and Pacificus-  
189 Sprudel are located exclusively in the Zechstein and Rotliegend (cf. Tab. 4).

190 Triassic Buntsandstein (s1 to s7) succeeds the Bröckelschiefer Formation with a thickness of  
191 256 to 433 m (Tab. 1). Buntsandstein consists of sandstones with intercalated claystones.  
192 The formations of the Lower and Middle Buntsandstein build the slopes on both sides of the  
193 Kinzig Valley and Salz Valley (Fig. 2).

194 To the north-west, the Buntsandstein is covered by Tertiary sedimentary and volcanic rocks  
195 of the Vogelsberg. Unconsolidated Quaternary alluvial and fluvial sediments fill the valley  
196 floors and cover the lowest parts of the hillsides. An overview of the local stratigraphic  
197 sequence and lithology is given in Table 1.

198 The sandstone beds of the Lower and Middle Buntsandstein are generally considered as a  
199 joint-porous aquifer, which is locally divided by claystone beds, with dominant flow along the  
200 fractures and joints (Diederich & Reul 1982). The limestones and dolostones of the Werra  
201 (z1) and Leine Formations (z3) are karst aquifers (Diederich & Reul 1982). The  
202 Bröckelschiefer Formation (z5-7) is an aquiclude, separating the Zechstein and  
203 Buntsandstein aquifers (cf. profile in Fig. 2 and Tab. 1). The absence of inflows at König-  
204 Heinrich-Sprudel indicates that the undisturbed Staßfurt Formation (z2) acts as aquitard, too.  
205 Hydraulic properties of the Rotliegend and basement in the study area are unknown.

206 Several faults intersect the region into tectonic blocks (Fig. 2). All mineral springs are  
207 situated at or in the vicinity of the Salz Valley Fault, striking NNW-SSE and the Kinzig Valley  
208 Fault, showing a variscan strike direction of ENE-WSW orientation (Fig. 2). This, coupled  
209 with the regional stress field (Heidbach et al. 2008), showing a compressive regime with an  
210 orientation of the maximum horizontal stress from NW-SE to NNW-SSE almost parallel to the  
211 Salz Valley Fault, indicates that these faults seem to be crucial as preferential vertical flow  
212 paths for the local brine ascension. The faults' exact positions and surface expressions at the  
213 valley bottom have not been detected so far due to the coverage by Quaternary alluvial  
214 sediments. Estimated fault positions were taken from the official geological map (HLfB 1998)  
215 and a technical report to define the drilling site of König-Heinrich-Sprudel (Mestwerdt 1927).

216 After Reul (1989) the Kinzig Valley Fault and the east dipping Salz Valley Fault exhibit a fault  
217 throw of 130 to 250 m and 50 m respectively. Other locally limited faults, with estimated fault  
218 displacement of up to several tens of meters, divide the subsurface into rotated faulted  
219 blocks (Reul 1989). The south-eastern block is the hanging wall block here (Fig. 2). Neither  
220 the fault geometries nor the dipping angles are known. Nonetheless, all thermal springs

221 occurring at the southern margin of the Taunus mountains are located at fault intersections of  
222 faults striking parallel to the maximum horizontal stress with variscan striking faults and thus  
223 seem to represent similar tectonic regimes as in Bad-Soden-Salmünster.

224

## 225 **2. Methods and goals**

### 226 **2.1 Hydrochemical data and sampling**

227 The aim of the hydrochemical investigations was to determine the local geothermal gradient  
228 and the origin and genesis of the thermal brine. Drill records and well logs provided by the  
229 spa archive were reinterpreted.

230 All active spa wells were investigated and sampled. Physicochemical parameters  
231 (temperature, pH, electric conductivity, oxygen saturation, redox potential) were measured in  
232 situ with the universal pocket meter Multi 340i from WTW. Ion concentration ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  
233  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) were determined with the ion  
234 exchange chromatograph DX-120 (Dionex). Bicarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ) contents were quantified  
235 by in situ titration with a digital titrator (Hach model 16900) in accordance with DIN 38409-7  
236 (2005). Carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) was not considered due to the slightly to moderately acidic pH-  
237 values found. Long-term measurement series of temperature, discharge, total dissolved  
238 solids and carbon dioxide concentration dating back to 1877 were collected from documents  
239 of the spa archive (Schäffer 2012).

240

### 241 **2.2 Outcrop analogue study**

242 As the spa wells are the deepest boreholes in the region, information about the deeper  
243 underground has to be deduced from other regional studies and paleogeographic and  
244 orogenetic considerations. The lithology and thickness of the Rotliegend as well as the  
245 composition of the basement can be extrapolated by compiling supra-regional facies and  
246 thickness maps, cross sections and borehole data of neighbouring regions from literature  
247 and the 3D structural model of the federal state of Hesse (Sass et al. 2011, Arndt et al.  
248 2011).

249 As neither shallow nor deep well drill core is available, thermophysical and hydraulic rock  
250 properties were assessed by an outcrop analogue study (e.g. Howell et al. 2014, Aretz et al.  
251 2016). Under the application of the thermofacies concept (Sass & Götz 2012) such  
252 petrophysical property data is extrapolated to rocks of comparable facies within the reservoir.  
253 The outcrop analogue study includes the investigation of Middle and Lower Buntsandstein,  
254 Zechstein, Rotliegend and the basement (cf. supplementary material). The Permian  
255 Bleichenbach and Rodenbach as well as the Cambrian Alzenau Formations were additionally  
256 investigated in accordance with the expected underground in Bad Soden-Salmünster.

257 A total number of 115 samples taken from 50 outcrops up to 40 km east and south of Bad  
258 Soden-Salmünster (Fig. 3, supplementary material) were prepared for laboratory  
259 investigation. Many outcrops described in literature (Kowalczyk & Prüfert 1978, Okrusch et  
260 al. 1985, Okrusch & Weber 1996, Kowalczyk 2001) are in bad condition, not accessible or no  
261 longer exist. Unfortunately, no outcrops were found for the Permian Staßfurt and Rodenbach  
262 Formations.

263 Rock samples were drilled, extracting cores and plugs with a diameter of 64 mm or 40 mm  
264 and axial lengths between 200 and 400 mm or 20 and 40 mm respectively. Prior to the  
265 measurements, the samples were oven-dried either at 65 °C (carbonates, claystones,  
266 marlstones) or at 105 °C (all other rock types) for at least 48 hours. Approximately 24 hours  
267 before the measurements, samples were removed from the oven and stored in a desiccator  
268 for cooling to ambient temperature.

269 Bulk thermal conductivity and thermal diffusivity were measured using the optical scanning  
270 method after Popov et al. (1999). Thermal conductivity was scanned in 1 mm intervals along  
271 a detection line on the plan parallel end faces of the plugs and cores. Density and porosity  
272 were investigated using the helium pycnometer AccuPyc 1330 and the powder pycnometer  
273 GeoPyc 1360 (both Micromeritics) to quantify the grain density and bulk density of the plugs  
274 and therefore also the porosity. Matrix permeability was determined with a combined probe-  
275 and column gas-permeameter (Filomena et al. 2014), which is able to measure both  
276 apparent and intrinsic permeability (Klinkenberg 1941) with conditioned pressured air as the  
277 measuring medium. The columnar permeameter measures the intrinsic permeability of the  
278 plugs, while the probe permeameter is used to measure the apparent permeability along  
279 detection lines on the core mantle surfaces.

280

### 281 **2.3 Structural and hydraulic reservoir properties**

282 Combined radon and carbon dioxide detection in the soil gas were used to detect the  
283 positions of the Kinzig Valley Fault and the Salz Valley Fault (Fig. 2). This method was  
284 successfully applied to other fault-controlled geothermal systems (e.g. Jolie et al. 2015).  
285 Radon emanation was analysed with the portable AlphaGUARD PQ 2000Pro (Saphymo). In  
286 serial connection, the multi-gas meter X-am 7000 (Dräger) determines carbon dioxide  
287 concentrations. For comparison, background and fault controlled radon and carbon dioxide  
288 concentrations in the soil gas were investigated at the fault east of the Stolzenberg (Fig. 2)  
289 and then along five profiles at the valley ground.

290 Fracture direction and distribution were examined at an abandoned quarry 1 km north of the  
291 spa. Carbon dioxide gas lift controls the overflow of the thermal brine in König-Heinrich-  
292 Sprudel and Fritz-Hamm-Sprudel, enabling the brine delivery to be carried out without

293 pumps. Therefore, the hydraulic conductivity and transmissivity were estimated using the  
294 averaged open-flow potential, the borehole geometry and the filter section.  
295 Additionally, 158 data sets of hydraulic in situ tests of drinking water supply wells were  
296 evaluated to determine the hydraulic conductivity (Aretz et al. 2013). These are located in the  
297 Rotliegend outcrop areas of the Wetterau and surrounding areas where Rotliegend rocks are  
298 buried at shallow depths (Fig. 3). Simplified approaches for calculating hydraulic conductivity  
299 in confined and unconfined aquifers, after Bieske (1956), were applied using varying  
300 available data, including pump rates, aquifer thickness and drawdown under stationary  
301 conditions. Where complete time-drawdown series or time-recovery series were available,  
302 the software Aqtesolv v4.x was used to determine the hydraulic conductivity based on type  
303 curve approaches or semi-log interpretation (cf. Theis 1935, Cooper-Jacob 1946 etc.).  
304

### 305 **3. Results**

#### 306 **3.1 Underground prediction**

307 The reinterpretation of the spa well geological profiles leads to the assumed layer  
308 thicknesses shown in Table 1. Particular uncertainties remain because the definitions of  
309 stratigraphic divisions and classifications have changed since the wells have been drilled and  
310 the lithostratigraphic record was interpreted first (Mestwerdt 1933). However, it is certain that  
311 König-Heinrich-Sprudel and Fritz-Hamm-Sprudel percolates entirely through the Zechstein,  
312 ending in the uppermost part of the Rotliegend. In the König-Heinrich-Sprudel, the  
313 Rotliegend consists of a sandy, dolomitic conglomerate and of a white to grey pebbles  
314 bearing sandstone in the Fritz-Hamm-Sprudel. A research drilling in Ahl (Diederich &  
315 Hickethier 1981, Ehrenberg & Hickethier 1982), 3.5 km NE of Bad Soden, also encountered  
316 Rotliegend sediments. At the transition of Zechstein to Rotliegend, white sandstone  
317 (“Weiβliegendes”) is underlain by grey sandstone (“Grauliegendes”) and conglomerate.  
318 Paleoenvironmental reconstructions show that a SW-NE striking sedimentary basin existed  
319 in central Hesse during the Permian (Lietz 1967, Kowalczyk & Prüfert 1974, Kowalczyk  
320 1983). In the southeast, this basin was delimited by a mountain range, located approximately  
321 at the present day Odenwald, Spessart and Rhön Ridges (Fig. 4). The basin margin was  
322 located a few kilometres south of Bad Soden-Salmünster. Proximal coarse conglomerates  
323 and breccia of the Rodenbach Formation are expected close to the basin margin, whereas  
324 the facies become increasingly more distal and fine-grained towards the basin centre,  
325 represented by the Bleichenbach Formation (profile in Fig. 4). The transition between  
326 Rodenbach and Bleichenbach Formations roughly follows the position of the Kinzig River.  
327 Accordingly, Bad Soden-Salmünster’s mineral water wells are situated on or close to the  
328 facies transition. In this area the estimated Rotliegend thickness is approximately 220 m,  
329 resulting in approximately 210 to 220 m of additional, not yet exploited Rotliegend.

330 Spessart metamorphic and plutonic rocks can be traced and interpolated towards the north-  
331 eastern, by means of several deep drillings which have reached the basement (Fig. 4,  
332 Weinelt et al. 1985). The current state of knowledge predicts the Alzenau Formation as the  
333 uppermost part of the basement at Bad Soden-Salmünster. To the south the Alzenau  
334 Formation is confined by the Michelbach Thrust Fault (Okrusch & Weber 1996), whereas its  
335 northern extension is unknown. The Alzenau Formation thickness is supposed to be more  
336 than 1000 m based on its outcrop area and structural conditions (Hirschmann 2007).  
337 Therefore, no other basement rocks are considered as relevant for this study.  
338 Radon emanation measurements were suitable for locating the fault north-east of the  
339 Stolzenberg (Fig. 2), however, the chosen approach has proven to be unsuccessful in the  
340 valley ground for two reasons. Firstly, at many measuring points only insufficient amounts of  
341 soil gas were able to be extracted due to the high loam or clay content of the ground.  
342 Secondly, the shallow depth of the water table, often less than 0.5 m b.g.l., inhibited the  
343 extraction of soil gas. In summary, the position and the internal structure of the Salt Valley  
344 Fault and Kinzig Valley Faults cannot be clarified yet.

345

### 346 **3.2 Attribution of petrophysical properties**

347 The petrophysical properties determined from the outcrop analogue study and the  
348 subsequent laboratory measurements are given in Table 3. Apparent permeabilities  
349 measured with the column permeameter are up to one magnitude higher than intrinsic  
350 permeabilities measured with the column permeameter. The Hardegsen and Detfurth  
351 Formations show larger divergences. Nevertheless, these divergences are not entirely  
352 unexpected (Filomena et al. 2014) and are more likely to be due to the sealing quality of the  
353 column permeameter nozzle on the sample. For methodological reasons, the column  
354 permeameter values are more reliable (Hornung & Aigner 2004) and should rather be  
355 considered as representative matrix permeabilities for geothermal potential estimation or for  
356 future geothermal models of the area.

357 Specific heat capacity is calculated based on the thermal conductivity, bulk density and  
358 thermal diffusivity measurements.

359 Compared to investigations of the Lower Buntsandstein in adjacent Lower Franconia (Franz  
360 & Schulze 2006), the thermal conductivity of the Gelnhausen and Salmünster Formations are  
361 quite similar ( $2.53 \pm 0.18 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $2.73 \pm 0.33 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  respectively, less than 2 % deviation,  
362 cf. Tab. 3). For the thermal diffusivity, almost identical averages are stated for the  
363 Gelnhausen Formation ( $1.60 \pm 0.20 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ , cf. Tab. 3), whereas Franz & Schulze (2006)  
364 report a significantly lower ( $1.46 \pm 0.18 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ , 11 % deviation) average for the Salmünster  
365 Formation.

366 Another more regional dataset of petrophysical properties of the respective stratigraphic units  
367 and rock types of the whole federal state of Hessen was published by Bär et al. (2011),  
368 which helps to compare our here presented more local values. The averaged values for  
369 samples of Hessen show thermal conductivities of  $2.57 \pm 0.47 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  (n=2140) and thermal  
370 diffusivities of  $1.55 \pm 0.37 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$  (n=773) for the Buntsandstein,  $2.26 \pm 1.15 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$   
371 (n=970),  $1.20 \pm 0.62 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$  (n=883) for the Zechstein and  $2.71 \pm 1.12 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  (n=2.105),  
372  $1.96 \pm 1.64 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$  (n=1.190) for metamorphic basement rocks respectively.

373 Different statistical, methodological and geological reasons can be considered for these  
374 deviations. Firstly, the small number of samples present here. Secondly, due to the outcrop  
375 conditions, competent, weathering resistant beds have been sampled more frequently than  
376 incompetent beds prone to weathering. Claystones, siltstones and marlstones, which  
377 generally show lower thermal conductivities and permeabilities are therefore  
378 underrepresented. Thirdly, mean values of an entire state are compared with mean values of  
379 a single region. In the case of the Mid-German Crystalline Rise, characteristic values of a  
380 single formation of the Spessart in Bavaria are compared with values for the adjacent  
381 Odenwald in Hesse.

382 The radioactive heat production of the Alzenau Formation is calculated with Equation 1  
383 (Rybach 1976, Stober & Bucher 2012). Marx (2008) examined rock samples using XRF  
384 spectrometry and reported concentrations of 1.99 to 5.46 wt.-%  $\text{K}_2\text{O}$  (arithmetic mean 2.78),  
385 <5 to 30 ppm Th (arithmetic mean 12.2) and <5 ppm U for the Alzenau formation. Bulk  
386 density is in the range of 2.59 to 3.06  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (arithmetic mean 2.80, Tab. 3).

387

$$388 \quad A = 10^{-2} \cdot \rho_R \cdot (9.52 \cdot C_U + 2.56 \cdot C_{\text{Th}} + 3.48 \cdot C_K) \quad (\text{Eq. 1})$$

389

390 with

391  $A =$  radioactive heat production ( $\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$ )

392  $\rho_R =$  rock density ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )

393  $C_U =$  uranium concentration (ppm)

394  $C_{\text{Th}} =$  thorium concentration (ppm)

395  $C_K =$  potassium concentration (wt.-%)

396

397 The calculated radioactive heat production is at least 0.2 and at most 2.6 with an arithmetic  
398 mean of  $1.1 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$ . Compared to the heat production of amphibolites reported by Rybach  
399 (1976) of 0.08 to  $1.05 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$  (mean 0.33), this is about twice as high.

400

### 401 **3.3 Hydraulic reservoir characterisation**

402 The filter screens of Pacificus-Sprudel, König-Heinrich-Sprudel and Fritz-Hamm-Sprudel  
403 consist of, respectively, 27 m, 133 m and 35 m long perforated copper or steel pipes  
404 (Tab. 4). At least two stratigraphic units are exploited in each well due to the length of the  
405 filter sections. Thus, the data presented here only allow the calculation of a medium hydraulic  
406 conductivity over the entire filter section. Under the strong simplification that the brine  
407 infiltrates along the entire filter section, mean hydraulic conductivities of  $7.1 \cdot 10^{-5}$  to  $1.6 \cdot 10^{-4}$   
408  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  can be obtained (Tab. 4). Hydraulic conductivity might spread in orders of magnitude  
409 within one formation due to inhomogeneity caused by karstification, fracture zones or layer  
410 boundaries or just primary porosity distribution. The relatively high hydraulic conductivity  
411 values can be explained by the karstified Werra and Leine Formation (z1 and z3). It is likely  
412 enhanced by strongly fractured and karstified sections.

413 The hydraulic conductivity of the Rotliegend in the Wetterau outcrop area, west of Bad  
414 Soden-Salmünster, is determined based on the hydraulic test data in drinking water wells. It  
415 ranges from  $2.9 \cdot 10^{-9}$  to  $6.6 \cdot 10^{-5} \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  with an arithmetic mean of  $5.2 \cdot 10^{-6} \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  and a  
416 median of  $6.7 \cdot 10^{-6} \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  (Fig. 3, Tab. 4). In comparison to the values obtained for the wells  
417 in Bad Soden-Salmünster, the maximum value is similar and the arithmetic mean one and a  
418 half order of magnitude smaller. This difference might be related to the absence of  
419 karstification in the Rotliegend and confirms that the hydraulic conductivities estimated in the  
420 wells of Bad Soden-Salmünster cannot be transferred to Rotliegend or the basement  
421 because they are dominated by karstified limestones and dolostones.

422 The Alzenau Formation is regarded as an aquitard. The small amount of groundwater that  
423 exists is restricted to fault zones with favourable orientation to the in-situ stress field, oriented  
424 north-south (Weinelt 1967). Appel & Habler (2002) report an average hydraulic permeability  
425 of  $2.3 \cdot 10^{-7} \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  (Tab. 4) for gneisses between 300 and 1,500 m depths (arithmetic mean of  
426 271 values).

427

### 428 **3.4 Thermal brine origin and genesis**

429 Hydrochemical properties of the tapped brine are shown in Table 2. The mineral water used  
430 in the Spessart Spa is a carbon dioxide bearing thermal brine possessing extraordinarily high  
431 sodium and chloride concentrations. Temperature does not show any annual variation.

432 Beyschlag (1905) emphasised in a report on the completion of the Pacificus-Sprudel that the  
433 high sodium and chloride concentration result from evaporitic layers within the Zechstein in  
434 the region of Neuhof next to Fulda, 25 km NE of Bad Soden-Salmünster. The Cl/Br-ratio  
435 (Stober & Bucher 1999) of 1,260 to 2,590 fits well with other east and north Hessian  
436 Zechstein brines with a Cl/Br-ratio of 1,730 to 3,650 (group 8 in Fig. 1). The brines on the  
437 southern Taunus edge, however, have Cl/Br-ratios from 860 to 1,590 (group 3 in Fig. 1).



438 The brine follows the hydraulic gradient in a southwest direction in the karstified Zechstein  
439 limestones and dolostones. According to Hölting (1977, 1981), the brine does not cross the  
440 Spessart Mountains to the south nor the Vogelsberg volcano complex to the north, but  
441 circulates along a rather narrow pathway alongside the Kinzig Valley (cf. group 8 in Fig. 1).  
442 Figure 5 shows a modified version of the Schoeller-diagram. Such standardised Schoeller-  
443 diagrams are a useful tool for identifying solution or mixture processes of brine and shallow  
444 groundwater (Schäffer & Sass 2016). Compared to the original plot (Schoeller 1938) and  
445 usual versions in the literature (e. g. Mattheß 1994, Hölting & Coldewey 2013) mass  
446 concentrations instead of equivalent concentrations are given and all ions are displayed  
447 separately. Iron is included because the iron concentration difference of more than three  
448 orders of magnitude between brine and vadose groundwater is suitable to distinguish mixed  
449 waters. The individual logarithmic axes are shifted in such a way that the signature of the  
450 standardising water sample, in this case König-Heinrich-Sprudel, forms a horizontal line.  
451 König-Heinrich-Sprudel was chosen, because it has the highest TDS. The standardised  
452 Schoeller-diagram (Fig. 3) shows results from water analyses of all thermal springs and  
453 wells. For comparison, Rolandquelle, rising 1.5 km N of Bad Soden from the Volpriehausen  
454 Formation, and the fresh water supply installation at Huttengrund, 2.5 km NW of Bad Soden,  
455 are also plotted.

456 König-Heinrich-Sprudel and Fritz-Hamm-Sprudel are considered as the best representation  
457 of the pure thermal brine. Rolandquelle and Huttengrund are regarded as representatives of  
458 vadose groundwater respectively. The semi-parallel signatures of all other spring and well  
459 waters (Fig. 5) are strong evidence that these waters have a similar genesis.

460 In relation to shallow groundwater, thermal brine differs in high ion concentrations, especially  
461 of chloride, sodium, potassium and iron. The chloride concentration is dependent on the  
462 depth and thus a good indicator for the proportion of brine. Pacificus-Sprudel, Sprudel-1,  
463 Sprudel-2 as well as Ottoquelle in 1886 do offer partially higher magnesium and iron  
464 concentration than the deeper König-Heinrich-Sprudel and Fritz-Hamm-Sprudel. Elevated  
465 magnesium and iron concentration might be the result mineral dissolution by the ascending  
466 reducing brine. Magnesium can be derived from the dolostones (e. g. z3) and iron from the  
467 Buntsandstein. It is interesting to note that with a lower brine proportion in the shallow wells  
468 and springs, the magnesium and iron content also decreases significantly (Fig. 5).

469 Driven by CO<sub>2</sub>-gas lift, thermal brine infiltrates the Bröckelschiefer Formation (z5-7) wherever  
470 faults or fracture zones provide an ascending path. Brine intermixes with vadose  
471 groundwater within the Lower Buntsandstein aquifer and Quaternary valley deposits,  
472 resulting in gradual dilution, cooling and loss of carbon dioxide. TDS measurements in König-  
473 Heinrich-Sprudel in 1928 prove such a mixing zone in the Gelnhausen Formation (s1)  
474 indicated by strongly fluctuating values (Fig. 6a). In addition, an abrupt increase of TDS in

475 the Leine Formation (z3) is noticeable. The natural gas lift system described above was  
476 affected by the perforation of Pacificus-Sprudel in 1906/07 and König-Heinrich-Sprudel  
477 1927/28. Preferential ascending paths were created, which acted as a shortcut through the  
478 Zechstein and Buntsandstein aquifers. Subsequently, the mixture proportion changed and  
479 the brine ratio in the shallower wells and springs (dotted lines in Fig. 5 and arrows in Fig. 6a)  
480 dropped. Nowadays, Barbarossaquelle, Huttenquelle, Ottoquelle and Carl-Roth-Brunnen are  
481 either dry or sealed.

482 The local geothermal gradient was determined using water temperatures measured a few  
483 years after the completion of the particular wells and amounted to  $25.6 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{km}^{-1}$  or, expressed  
484 as geothermal step,  $1 \text{ }^\circ\text{C}/39 \text{ m}$  (Fig. 6b). The estimation of reservoir temperatures with a  
485 bench of chemical geothermometers (K/Mg by Giggenbach 1988; Na/K by Truesdell 1976,  
486 Fournier 1979, Arnórsson et al. 1983, 1998, Giggenbach 1988, Verma & Santoyo 1997 and  
487 Santoyo & Diaz-González 2010; Na-K-Ca by Fournier & Truesdell 1973; Na-Li by Kharaka et  
488 al. 1982) led to implausible and untrustworthy results in the range of 125 to 210  $^\circ\text{C}$ . As these  
489 geothermometers cannot be applied to mixed waters (Michel 1997), only the data from  
490 Pacificus-Sprudel, König-Heinrich-Sprudel and Fritz-Hamm-Sprudel are suitable for  
491 calculations, if they represent the brine end member. Due to the high carbon dioxide  
492 concentrations silica geothermometers cannot be applied in Bad Soden-Salmünster,  
493 because the  $\text{SiO}_2$ -concentration is controlled more by the  $\text{CO}_2$ -driven weathering than by the  
494 temperature dependent precipitation (Stober 1995).

495

#### 496 **4. Geothermal potential**

##### 497 **4.1 Hydrothermal potential of the Rotliegend and the basement**

498 A positive geothermal potential is given if heat or another energy type can be obtained from  
499 the geological underground with a technically and economically feasible effort. Reservoir  
500 temperature, hydraulic conductivity, transmissivity, effective porosity and fault geometry are  
501 the key parameters for a hydrothermal system such as in Bad Soden-Salmünster. The  
502 current exploitable geothermal potential of Zechstein is compared to an additional potential of  
503 the Rotliegend and the basement contingent upon the deepening of König-Heinrich-Sprudel,  
504 Fritz-Hamm-Sprudel or Pacificus-Sprudel to a depth of 1,500 m (Tab. 4). The used approach  
505 (Eq. 2 and 3) assumes a stationary brine extraction and a temperature extraction down to  
506  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ . The minimum and maximum potential for each well is calculated based on the mean  
507 brine or expected reservoir temperature, minimum or maximum predicted discharge rates,  
508 density, and heat capacity. For the arithmetic mean potential, all mean values are used.

509

$$510 \quad E = \Delta T \cdot Q \cdot \rho_B \cdot c_P \quad (\text{Eq. 2})$$

$$511 \quad E = \Delta T \cdot T \cdot d \cdot \pi \cdot \rho_B \cdot c_P \quad (\text{Eq. 3})$$

512

513 with (non SI units in accordance to Tab. 4)

514  $E =$  geothermal potential (kW or  $\text{kJ}\cdot\text{s}^{-1}$ )

515  $\Delta T =$  temperature difference of the extracted and cooled brine (K)

516  $Q =$  discharge ( $\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ )

517  $\rho_B =$  brine density ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )

518  $c_P =$  specific heat capacity of brine within Zechstein, Rotliegend or basement ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

519  $T =$  transmissivity of Rotliegend or basement ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )

520  $d =$  borehole diameter (mm)

521

522 Brine heat capacity is calculated as a function of density (Sun et al. 2008). In consideration of  
523 the high salinities in the Zechstein, a further increase in salinity and density (Fig. 6a) is not  
524 assumed for the Rotliegend and the basement. Where in other regions of Germany wells in  
525 the crystalline basement with exceptionally high TDS are known (Bucher & Stober 2010).  
526 The borehole diameter is 100, 280 and 50 mm for König-Heinrich-Sprudel, Fritz-Hamm-  
527 Sprudel and Pacificus-Sprudel, respectively. The geothermal gradient of  $25.6\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{km}^{-1}$   
528 (Fig. 6b) can be extrapolated into the Rotliegend. The continental geothermal gradient of  
529  $31\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{km}^{-1}$  is applied on the basement in accordance with conductive thermal models of  
530 Freymark et al. (2017) who showed increased geothermal gradients for the Mid-German  
531 Crystalline High. Under these considerations reservoir temperatures of  $22.6$  to  $28.2\text{ }^\circ\text{C}$  and  
532  $28.2$  to  $51.2\text{ }^\circ\text{C}$  can be expected for the Rotliegend and for the basement given at depths up  
533 to  $1,500\text{ m b.g.l.}$ , respectively (Tab. 4).

534 Regional approaches for geothermal potential evaluation or resource assessment usually  
535 include 3D models of the available geological data (for example, Van Wees et al. 2012 or  
536 Kastner et al. 2013, 2015). In this locally focused case study the hydrothermal potential is on  
537 one hand qualitatively evaluated using the potential categories defined by Bär et al. (2011)  
538 for all the above-mentioned properties, dispensing the creation of a geological-geothermal  
539 3D model, since data availability is not good enough to allow for the construction of a 3D  
540 model. On the other hand the potential is calculated for the already existing wells including  
541 their deepening using eq. 2 and 3 introduced above as well as for their use as borehole heat  
542 exchangers (cf. chapter 4.2).

543 In summary of the qualitatively assessment of the hydrothermal potential, the hydrothermal  
544 potential of the Rotliegend and the basement is evaluated as low (Tab. 5).

545 For the calculation of the hydrothermal potential of the existing wells, deepened into the  
546 basement, hydraulic conductivity is the critical parameter. It is unlikely that sufficient amounts  
547 (several  $\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ ) of hotter brine for increasing the exploitable energy will be found by deepening  
548 wells into the Rotliegend and the basement. Calculations with the averaged hydraulic

549 conductivity lead to additional thermal potential in the Rotliegend and basement of 29, 79  
550 and 39 kW in König-Heinrich-Sprudel, Fritz-Hamm-Sprudel and Pacificus-Sprudel,  
551 respectively. The input data as well as the worst- and best-case results using the minimum  
552 and maximum values are presented in Table 4. In comparison to utilisable potential of  
553 257 kW in the existing König-Heinrich-Sprudel and 166 kW in the Fritz-Hamm-Sprudel those  
554 prospective power outputs are small. However, an elevated hydrothermal potential can be  
555 considered for the Rotliegend, if, as a best-case scenario, a hydraulic conductivity in the  
556 range of  $7 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  is assumed (Tab. 4). Such permeability can possibly be found at an  
557 active fault with a well-established fracture zone and an optimum orientation to the recent  
558 stress field. Due to limited previous helium and carbon isotope data (Stahl & Diederich 1975;  
559 Kußmaul & Fresenius 1990; Griesshaber et al. 1992) further systematic isotope analyses are  
560 necessary to assess whether the fault is currently hydraulically active or not (Kraml et al.  
561 2016).

562 The current potential of the Pacificus-Sprudel is assessed as being 34 kW. A deepening to  
563 the base of the Zechstein, tapping z1 and z2, could bring additional power of 257 kW.

564

#### 565 **4.2 Underground coupled heating potential of Buntsandstein and Zechstein**

566 Another possibility for exploiting geothermal energy is the use of borehole heat exchangers  
567 (BHE). Simulations were carried out with the program Earth Energy Designer (EED), from  
568 Blocon (Blomberg et al. 2017). The conceptual drilling depth was defined as 400 m b.g.l.,  
569 penetrating the Buntsandstein and upper Zechstein group and ending in the Leine Formation  
570 (z3). With respect to this depth, single U-type BHEs were selected for the calculation. The  
571 heat exchanger fluid flow rate per borehole was designed to be  $0.3 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ , the ground surface  
572 temperature was given with  $9.3 \text{ }^\circ\text{C}$ , the seasonal performance factor (SPF) as 4.5 and the  
573 distance between the boreholes as 10 m. Because the BHEs are situated in the mineral  
574 spring protection area, the heat carrier fluid is not allowed to contain glycol. Therefore, water  
575 is required as heat carrier fluid. During a simulation period of 30 years, the lowest fluid  
576 temperature accepted is  $2.0 \text{ }^\circ\text{C}$ . All other constraints were derived from the results of the  
577 outcrop analogue study (Tab. 3), approved recommendations for borehole heat exchangers  
578 (DGGT & DGGV 2016) and the EED data base.

579 The annual heat demand of the Spessart Spa, including the ventilation system, transmission  
580 losses, tap water and basin water heating, is calculated as  $4.8 \text{ GWh} \cdot \text{a}^{-1}$ . A monthly load  
581 curve was derived from Saunus (2005). A single BHE would supply  $67.3 \text{ MWh} \cdot \text{a}^{-1}$ ,  
582 representing 1.4 % of the total heat demand. Ten BHEs arranged in a line could provide  
583  $481 \text{ MWh} \cdot \text{a}^{-1}$  or 10 %. 28 BHEs are needed to produce  $1.2 \text{ GWh} \cdot \text{a}^{-1}$ , covering 25 % of the  
584 spa heat demand. The borehole heat exchanger field would have a lateral extension of  
585 270 m, fitting into the undeveloped area of the spa gardens to the south (Abb. 2). Keeping

586 the design parameters unchanged (drilling depth, pattern, layout etc.) the ratio of heat  
587 production and BHE number becomes increasingly smaller with growing number of BHE.  
588 Theoretically, 220 BHEs, designed in an arrangement of 5 x 44, would have to be installed to  
589 produce the total heat demand of  $4.8 \text{ GWh}\cdot\text{a}^{-1}$ . This scenario is unrealistic, not only because  
590 of the required space. Such a project is difficult to licence in a mineral spring protection area.  
591 The investment costs would pay off after approximately 25 to 30 years, if no additional funds  
592 will be acquired.

593 In addition, the reuse of the deactivated Pacificus-Sprudel as a 400 m deep borehole heat  
594 exchanger was simulated, applying the above mentioned constraints.  $48 \text{ MWh}\cdot\text{a}^{-1}$  for heating  
595 could be obtained under the assumption of a cooling load of  $19.1 \text{ MWh}\cdot\text{a}^{-1}$ .

596

## 597 **5. Conclusion**

598 In comparison to extensive studies of geothermal potential at a regional scale (for example  
599 Aretz et al. 2016), this study shows that geothermal potential can be assessed at a local  
600 scale, at relatively low cost and with manageable efforts by using available data from  
601 literature, technical reports and regional research projects like Hessen 3D (Arndt et al. 2011,  
602 Bär et al. 2011, Sass et al. 2011). This information can be complemented successfully with  
603 measurements, if necessary, for example by means of an outcrop analogue study. In this  
604 way primary exploration decisions can be made, and basic data are obtained, simplifying the  
605 decision-making processes for future exploitation approaches.

606 A recommendation for deepening any of the existing wells cannot be made here yet because  
607 it seems unlikely to lead to sufficient flow rates of hotter brine from the Rotliegend and the  
608 basement. A closer investigation of the inflow in Fritz-Hamm-Sprudel, for example by  
609 photoelectric logging, could be carried out to reduce the uncertainties regarding the  
610 Rotliegend transmissivity. If high hydraulic conductivity is confirmed, a feasibility study could  
611 point out the viability of hydrothermal exploitation in Bad Soden-Salmünster. Such a  
612 feasibility study should include the existing infrastructure of the spa, balneological aspects as  
613 well as an assessment scaling the risks.

614 Reusing the deactivated Pacificus-Sprudel as a deep borehole heat exchanger appears to be  
615 an interesting option for geothermally heating the spa facilities.

616

## 617 **6. Acknowledgments**

618 We acknowledge Spessart-Therme Ltd. and the Bishopric of Fulda for giving access to their  
619 archives and the provision of numerous reports, surveys and other partial historic  
620 documents. Ahsan Atique, Maximilian Bech, David Gärtner, Nicolás Jiménez, Mario Miličević  
621 and Abimbola Olukewu helped to collect the samples and assisted with field and laboratory

622 measurements. We thank Gillian Wilson for improving the English. The constructive remarks  
623 of two anonymous reviewers helped to significantly improve this paper.

624

## 625 7. References

626 Appel, D. & Habler, W. (2002): Quantifizierung der Wasserdurchlässigkeit von Gesteinen als  
627 Voraussetzung für die Entwicklung von Kriterien zur Grundwasserbewegung – Phase 2:  
628 Auswertung der Datensätze für die Kriterienentwicklung und Datenbank  
629 Gebirgsdurchlässigkeit. 206 p., Hannover (Arbeitskreis Auswahlverfahren  
630 Endlagersuche). [http://dipbt.bundestag.de/dip21/btd/18/CD09100/4.%20Materialien/K-](http://dipbt.bundestag.de/dip21/btd/18/CD09100/4.%20Materialien/K-MAT%2012-02.pdf)  
631 [MAT%2012-02.pdf](http://dipbt.bundestag.de/dip21/btd/18/CD09100/4.%20Materialien/K-MAT%2012-02.pdf)

632 Aretz, A., Bär, K., Sass, I. (2013): Charakterisierung des geothermischen  
633 Reservoirpotenzials des Permokarbons in Hessen und Rheinland-Pfalz –  
634 thermophysikalische und hydraulische Gesteinskennwerte. *Swiss Bull. Angew. Geol.* 18:  
635 33-41. doi: 10.5169/seals-391137

636 Aretz, A., Bär, K., Götz, A. E. & Sass, I. (2016): Outcrop analogue study of  
637 Permocarboniferous geothermal sandstone reservoir formations (northern Upper Rhine  
638 Graben, Germany): impact of mineral content, depositional environment and diagenesis  
639 on petrophysical properties. – *Int. J. Earth Sci.* 105: 1431-1452. doi: 10.1007/s00531-015-  
640 1263-2

641 Arndt, D., Bär, K., Fritsche, J.-G., Kracht, M., Sass, I. & Hoppe, A. (2011): 3D structural  
642 model of the Federal State of Hesse (Germany) for geopotential evaluation. – *Z. Dt. Ges.*  
643 *Geowiss.* 162: 353-369. doi: 10.1127/1860-1804/2011/0162-0353

644 Arnórsson, S., Gunnlaugsson, E. & Svavarsson, H. (1983): The chemistry of geothermal  
645 waters in Iceland – III. Chemical geothermometry in geothermal investigations. *Geochim.*  
646 *Cosmochim. Acta* 47: 567-577. doi: 10.1016/0016-7037(83)90278-8

647 Arnórsson, S., Andrésdóttir, A., Gunnarsson, I. & Stefánsson, A. (1998): New calibration for  
648 the quartz and Na/K geothermometers – valid in the range 0-350 °C. *Geoscience Society*  
649 *of Iceland Annual Meeting*, 42-43.

650 Bär, K. (2012): Untersuchung der tiefegeothermischen Potenziale von Hessen. 268 p.,  
651 Dissertation, Department of Materials and Earth Sciences, Technische Universität  
652 Darmstadt.

653 Bär, K., Arndt, D., Fritsche, J.-G., Götz, A. E., Kracht, M., Hoppe, A. & Sass, I. (2011): 3D  
654 modelling of the deep geothermal potential of the Federal State of Hesse (Germany) -  
655 input data and identification of potential. – *Z. Dt. Ges. Geowiss.* 162: 371-388.  
656 doi: 10.1127/1860-1804/2011/0162-0371

657 Bederke, E. (1957): Alter und Metamorphose des kristallinen Grundgebirges im Spessart. –  
658 *Abh. hess. Landesamt für Bodenforschung* 18: 7-19.

659 Beyschlag, F. (1905): Geologisches Gutachten zu den natürlichen Vorzügen des Solbades  
660 Soden-Salmünster. 8p., Berlin (Preußische Geologische Landesanstalt).

661 Bieske, F. (1956): Handbuch des Brunnenbaus – Band 1: Grundwasserkunde, Geräte,  
662 Baustoffe: 448p., Berlin-Konradshöhe (Schmidt).

- 663 Blomberg, T., Claesson, J., Eskilson, P., Hellström, G. & Sanner, B. (2017): Earth Energy  
664 Designer – EED, version 4.14, February 4, 2017. [http://www.buildingphysics.com/index-  
666 filer/Page1099.htm](http://www.buildingphysics.com/index-<br/>665 filer/Page1099.htm)
- 666 BMUB (2016a): Klimaschutzplan 050 – Klimaschutzpolitische Grundsätze und Ziele der  
667 Bundesregierung. 91 p., Berlin (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und  
668 Reaktorsicherheit). [http://www.bmub.bund.de/themen/klima-energie/klimaschutz/klima-  
670 klimaschutz-download/artikel/klimaschutzplan-2050-1/?tx\\_ttnews%5BbackPid%5D=3915](http://www.bmub.bund.de/themen/klima-energie/klimaschutz/klima-<br/>669 klimaschutz-download/artikel/klimaschutzplan-2050-1/?tx_ttnews%5BbackPid%5D=3915)
- 670 BMUB (2016b): Climate Action Plan 2050 – Principles and goals of the German  
671 government's climate policy – Executive Summary. 6 p., Berlin (Federal Ministry for the  
672 Environment, Nature Conservation, Building and Nuclear Safety).  
673 [http://www.bmub.bund.de/fileadmin/Daten\\_BMU/Download\\_PDF/Klimaschutz/klimaschutz  
675 plan\\_2050\\_kurzf\\_en\\_bf.pdf](http://www.bmub.bund.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Klimaschutz/klimaschutz<br/>674 plan_2050_kurzf_en_bf.pdf)
- 675 Brinkmann, R. (1948): Die Mitteldeutsche Schwelle. – Geol. Rundschau 36: 57-66.
- 676 Bucher, K. & Stober, I. (2010): Fluids in the upper continental crust. *Geofluids* 10: 241–253.  
677 doi: 10.1111/j.1468-8123.2010.00279.x
- 678 Carlé, W. (1958): Rezente und fossile Mineral- und Thermalwässer im Oberrheintal-Graben  
679 und seiner weiteren Umgebung. *Jber. Mitt. Oberrhein. geol. Verein N.F.* 58: 77-105.
- 680 Carlé, W. (1975): Die Mineral- und Thermalwässer von Mitteleuropa – Geologie,  
681 Chemismus, Genese. 643 p., 15 maps, Stuttgart (Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft).
- 682 Caulk, R. A. & Tomac, I. (2017): Reuse of abandoned oil and gas wells for the geothermal  
683 energy production. *Renew. Energy* 112: 388-397. doi: 10.1016/j.renene.2017.05.042
- 684 Chelius, C. (1905): Geologischer Führer durch den Vogelsberg seine Bäder und  
685 Mineralquellen – Roths illustrierte Führer Nr. 6. 122 p., Gießen (Roth).
- 686 Cooper, H. H. & Jacob, C. E. (1946): A generalized graphical method for evaluating  
687 formation constants and summarizing well field history. *Am. Geophys. Union Trans.* 27:  
688 526-534.
- 689 Degens, E. T. & Epstein, S. (1964): Oxygen and carbon isotope ratios in coexisting calcites  
690 and dolomites from recent and ancient sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28: 23-44.  
691 doi: 10.1016/0016-7037(64)90053-5
- 692 DGGT & DGGV (2016): Shallow Geothermal Systems: Recommendations on Design,  
693 Construction, Operation and Monitoring. 312 p., Berlin (Ernst & Sohn).
- 694 Diederich, G. & Ehrenberg, K.-H. (1977): Erläuterungen zur Geologischen Karte von Hessen  
695 1 : 25 000, Blatt 5721 Gelnhausen. 256 p., Wiesbaden (Hessisches Landesamt für  
696 Bodenforschung).
- 697 Diederich, G. & Hickethier, H. (1981): Das Buntsandsteinprofil der Tiefbohrung Ahl  
698 (Nordspessart) und seine paläogeographische Stellung. – *Geol. Jb. Hessen* 109: 57-72.
- 699 Diederich, G. & Reul, K. (1982): Hydrogeologie. In: Ehrenberg, K.-H. & Hickethier, H. (ed.):  
700 Erläuterungen zur Geologischen Karte von Hessen 1 : 25 000, Blatt 5622 Steinau an der  
701 Straße. 199 p., Wiesbaden (Hessisches Landesamt für Bodenforschung).
- 702 DIN 38409-7 (2005): German standard methods for the examination of water, waste water  
703 and sludge – General measures of effects and substances (group H) – Part 7:  
704 Determination of acid and base capacity (H 7). 28 p., Berlin (Deutsches Institut für  
705 Normung e. V.).

- 706 Dombrowski, H. J. (1960): Balneobiologische Untersuchungen der Nauheimer Quellen.  
707 Zentralbl. Bakteriologie, Parasitenkunde, Infektionskrankheiten u. Hygiene 178: 83-90.
- 708 Ehrenberg, K.-H. & Hickethier, H. (1982): Erläuterungen zur Geologischen Karte von Hessen  
709 1 : 25 000, Blatt 5622 Steinau an der Straße. 199 p., Wiesbaden (Hessisches Landesamt  
710 für Bodenforschung).
- 711 Filomena, C. M., Hornung, J. & Stollhofen, H. (2014): Assessing accuracy of gas-driven  
712 permeability measurements: a comparative study of diverse Hassler-cell and probe  
713 permeameter devices. – Solid Earth 5: 1-11. doi: 10.5194/se-5-1-2014
- 714 Fischer, M., Botz, R., Schmidt, M., Rockenbauch, K., Garbe-Schönberg, D., Glodny, J.,  
715 Gerling, P. & Littke, R. (2006): Origins of CO<sub>2</sub> in permian carbonate reservoir rocks  
716 (Zechstein, Ca<sub>2</sub>) of the NW-German Basin (Lower Saxony). Chem. Geol. 227: 184-213.  
717 doi: 10.1016/j.chemgeo.2005.09.014
- 718 Fournier, R. O. (1979): A Revised Equation for the Na/K Geothermometer. Geotherm.  
719 Resour. Council Trans. 3: 221-224.
- 720 Fournier, R. O. & Truesdell, A. H. (1973): An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural  
721 waters. Geochim. Cosmochim. Acta 37: 1255-1275. doi: 10.1016/0016-7037(73)90060-4
- 722 Franz, C. & Schulze, M. (2016): Determination of thermal rock properties of Mesozoic  
723 sandstones. Grundwasser 21: 47-58. doi: 10.1007/s00767-015-0316-6
- 724 Freyemark, J., Sippel, J., Scheck-Wenderoth, M., Bär, K., Stiller, M., Fritsche, J.-G., Kracht,  
725 M. (2017): The deep thermal field of the Upper Rhine Graben. - Tectonophysics 694, 114-  
726 129. doi: 10.1016/j.tecto.2016.11.013
- 727 Giggenbach, W. F. (1988): Geothermal solute equilibria. Geochim. Cosmochim. Acta 52:  
728 2693-2711. doi: 10.1016/0016-7037(88)90143-3
- 729 Griesshaber, E., O’Nions, R. K. & Oxburgh, E. R. (1992): Helium and carbon isotope  
730 systematics in crustal fluids from the Eifel, the Rhine Graben and Black Forest, Federal  
731 Republic of Germany. Chem. Geol. 99: 213-235. doi: 10.1016/0009-2541(92)90178-8
- 732 GSC – German Stratigraphic Commission (2016): Stratigraphic Table of Germany 2016.  
733 Potsdam (German Research Centre for Geosciences).  
734 [https://www.schweizerbart.de/publications/detail/artno/181201605/Stratigraphische\\_Tabell](https://www.schweizerbart.de/publications/detail/artno/181201605/Stratigraphische_Tabell)  
735 [e\\_von\\_Deutschland](https://www.schweizerbart.de/publications/detail/artno/181201605/Stratigraphische_Tabell)
- 736 Hanna, G.-W. (1986): Geschichte des Heilbades Bad Soden-Salmünster. 211 p., Bad  
737 Soden-Salmünster (Förderkreis Heilbadgeschichte Bad Soden-Salmünster).
- 738 Harrassowitz, H. (1934): Der Salzschlirfer Bonifaciusbrunnen und verwandte Mineralwässer  
739 zwischen Taunus und Main. Z. prak. Geol. 42: 161-166.
- 740 Heidbach, O., Tingay, M., Barth, A., Reinecker, J., Kurfeß, D. & Müller, B. (2010): Global  
741 crustal stress pattern based on the World Stress Map database release 2008. –  
742 Tectonophysics 482: 3-15. doi: 10.1016/j.tecto.2009.07.023
- 743 Henk, A. (1995): Late Variscan exhumation histories of the southern Rhenohercynian Zone  
744 and western Mid-German Crystalline Rise: results from thermal modeling. Geol. Rundsch.  
745 84: 578-590. doi: 10.1007/BF00284522.
- 746 HlFB – Hessisches Landesamt für Bodenforschung (1998): Geologische Karte von Hessen  
747 1 : 25 000, Blatt 5722 Salmünster. Wiesbaden.



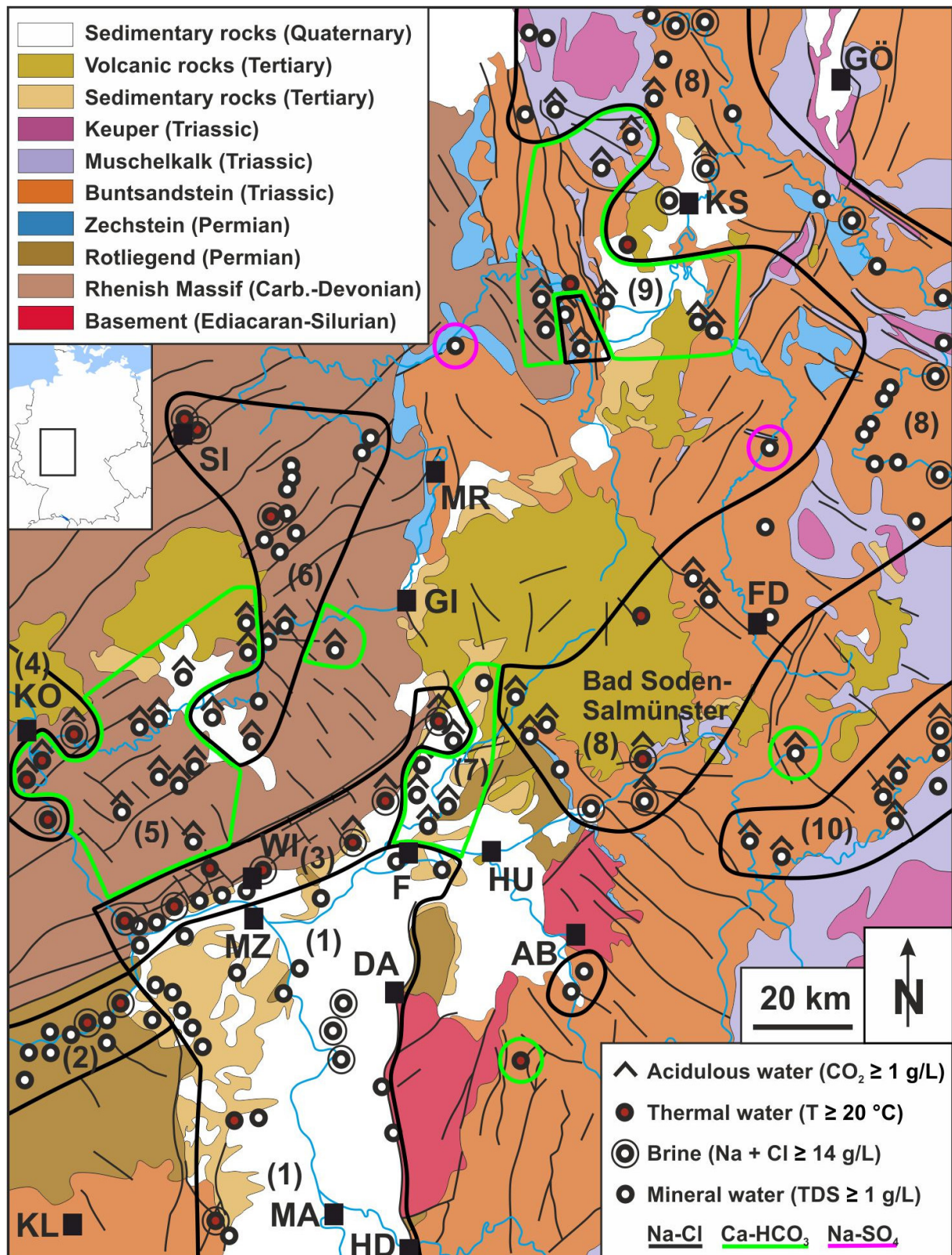
- 748 HLNUG – Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (2007): Geologische  
749 Übersichtskarte von Hessen 1 : 300 000, 5th edition. Wiesbaden.
- 750 Hirschmann, G. (2007): Alzenau formation. – In: LithoLex Online Database. Available from:  
751 [http://litholex.bgr.de/gesamt\\_ausgabe\\_neu.php?id=8002008](http://litholex.bgr.de/gesamt_ausgabe_neu.php?id=8002008)
- 752 Hirschmann, G. & Okrusch, M. (1988): The Spessart and the Ruhla crystalline complexes as  
753 constituents of the central German crystalline rise - a correlation. – N. Jb. Geol. Paläont.  
754 Abh. 177: 1-39.
- 755 Hölting, B. (1977): Notes to the origin of saliniferous ground waters of the Taunus border. –  
756 Geol. Jb. Hessen 105: 211-221.
- 757 Hölting, B. (1981): Vorkommen und Verbreitung von tiefen Grundwässern des Na<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-Typs  
758 in Hessen. – Geol. Jb. Hessen 109: 139-146.
- 759 Hölting, B. & Coldewey, W. G. (2013): Hydrogeologie – Einführung in die Allgemeine und  
760 Angewandte Hydrogeologie. 438 p., Belin/Heidelberg (Springer Spektrum).
- 761 Hornung, J. & Aigner, T. (2004): Sedimentary architecture and poroperm-characterisation of  
762 fluvial sandstones: A case study of the “Coburger Sandstein” (Franconia, Germany). –  
763 Hallesches Jb. Geowiss., Reihe B, Beiheft 18: 121-138.
- 764 Howell, J. A., Allard, W. M., Good, T. R. (2014): The application of outcrop analogues in  
765 geological modeling: a review, present status and future outlook. – Geol. Soc. London  
766 Spec. Publ. 387: 1-25. doi: 10.1144/SP387.12
- 767 Hölting, B. (1969): Die Ionenverhältnisse in den Mineralwässern Hessen. Notizbl. hess. L.-  
768 Amt Bodenforsch. 97: 333-351.
- 769 Hölting, B. (1977): Bemerkungen zur Herkunft der Salinarwässer am Taunusrand. Geol. Jb.  
770 Hessen 105: 211-221.
- 771 Hölting, B. (1981): Vorkommen und Verbreitung von tiefen Grundwässern des Na<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-Typs  
772 in Hessen. Geol. Jb. Hessen 109: 139-146.
- 773 Jochheim, P. (1858): Die Mineralquellen des Grossherzogthums Hessen, seiner Enclaven  
774 und der Landgrafschaft Hessen-Homburg. 138 p., Erlangen (Enke).
- 775 Jolie, E., Klinkmüller, M. & Moeck, I. (2015): Diffuse surface emanations as indicator of  
776 structural permeability in fault-controlled geothermal systems. – J. Volcanol. Geotherm.  
777 Res. 290: 97-113. doi: 10.1016/j.jvolgeores.2014.11.003
- 778 Käding, K.-C. (1978): Stratigraphische Gliederung des Zechsteins im Werra-Fulda-Becken. –  
779 Geol. Jb. Hessen 106: 123-130.
- 780 Käß, W. & Käß, H. (2007): Deutsches Bäderbuch – Zweite Auflage. 1232 p., Stuttgart  
781 (Schweizerbart).
- 782 Kastner, O., Sippel, J., Scheck-Wenderoth, M. & Huenges, E. (2013): The deep geothermal  
783 potential of the Berlin area. Environ. Earth Sci. 70, 3567-3584. doi: 10.1007/s12665-013-  
784 2670-y
- 785 Kastner, O., Sippel, J. & Zimmermann, G. (2015): Regional-scale assessment of  
786 hydrothermal heat plant capacities fed from deep sedimentary aquifers in Berlin/Germany.  
787 Geothermics 53, 353-367. doi: 10.1016/j.geothermics.2014.06.002

- 788 Kharaka, Y. K., Lico, M. S. & Law, L. M. (1982): Chemical geothermometers applied to  
789 formation waters, Gulf of Mexico and California Basins. AAPG Bulletin 66: 588.
- 790 Klinkenberg, L. J. (1941): The Permeability of Porous Media to Liquids and Gases. – In:  
791 American Petroleum Institute (ed.): Drilling and Production Practice, 200-213.
- 792 Kowalczyk, G. (1983): Das Rotliegend zwischen Taunus und Spessart. – Geol. Abh. Hessen  
793 84: 1-99.
- 794 Kowalczyk, G. (2001): Permokarbon des Sprendlinger Horstes und der westlichen Wetterau.  
795 – Jber. Mitt. Oberrhein. Geol. Verein N.F. 83: 211-236.
- 796 Kowalczyk, G & Prüfert, J. (1974): Gliederung und Fazies des Perms in der Wetterau  
797 (Hessen). – Z. Deutsch. Geol. Ges. 125: 61-90.
- 798 Kowalczyk, G & Prüfert, J. (1978): Exkursion F in das Oberrotliegende und den Zechstein am  
799 Rand von Spessart und Vogelsberg am 1. April 1978. – Jber. Mitt. oberrhein. geol. Verein  
800 N.F. 60: 87-108.
- 801 Kraml, M., Jodocy, M., Reinecker, J., Leible, D., Freundt, F., Al Najem, S., Sschmidt, G.,  
802 Aeschbach, W. & Isenbeck-Schroeter, M. (2016): TRACE: Detection of Permeable Deep-  
803 Reaching Fault Zone Sections in the Upper Rhine Graben, Germany, During Low-Budget  
804 Isotope-Geochemical Surface Exploration. Proceedings European Geothermal Congress  
805 2016, Strasbourg, France, 19-24 Sept 2016, 10 p.
- 806 Kußmaul, H. & Fresenius, W. (1990): Isotopenuntersuchungen von Heil- und Mineralquellen  
807 im Bereich der Taunusrandverwerfung. Heilbad & Kurort, Zeitschr. Bäderwesen 42: 298-  
808 301.
- 809 Leschik, G. (1956): Sporen aus dem Salzton des Zechsteins von Neuhof (bei Fulda).  
810 Palaeontographica B 100: 122-142.
- 811 Lietz, J. (1967): Die paläogeographische und lithofazielle Entwicklung vom Rotliegenden  
812 zum Zechstein im Gebiet des Vorspessarts und der Wetterau. – Sonderveröff. Geol. Inst.  
813 Univ. Köln 12: 1-98.
- 814 Loges, A., Wagner, T., Kirnbauer, T., Göb, S., Bau, M., Berner, Z. & Markl, G. (2012): Source  
815 and origin of active and fossil thermal spring systems, northern Upper Rhine Graben,  
816 Germany. Applied Geochem. 27: 1153-1169. doi:10.1016/j.apgeochem.2012.02.024
- 817 Marx, I. (2008): Metamorphose-Entwicklung des Spessart-Kristallins, mitteleuropäische  
818 Varisziden: Phasenpetrologische, mineralchemische und geochemische Untersuchungen  
819 an Metapeliten. 211 p., Dissertation, Philosophische Fakultät I, Julius-Maximilians-  
820 Universität Würzburg.
- 821 Matthes, S. (1978): Der kristalline Spessart. – Jber. Mitt. Oberrhein. Geol. Ver. 60: 65-78.
- 822 Mattheß, G. (1994): Die Beschaffenheit der Grundwassers – Lehrbuch der Hydrogeologie  
823 Band 2. 499 p., Berlin/Stuttgart (Gebrüder Borntraeger).
- 824 Mestwerdt, A. (1927): Gutachten über die Erschließung eines neuen Sprudels in Bad Soden-  
825 Stolzenberg. 8 p., Berlin (Preußische Geologische Landesanstalt).
- 826 Mestwerdt, A. (1933): Bad Soden bei Salmünster und seine neue Tiefbohrung. – Z. Dt. Ges.  
827 Geowiss. 85: 570-574.
- 828 Michel, G. (1997): Mineral- und Thermalwässer – Allgemeine Balneologie – Lehrbuch der  
829 Hydrogeologie Band 7. 398 p., Berlin/Stuttgart (Gebrüder Borntraeger).

- 830 Michels, F. (1926): Der Ursprung der Mineralquellen des Taunus. Aus Natur und Museum  
831 56: 225-238.
- 832 Murawski, H. (1965): Der Spessart als Teilgebiet der Mitteldeutschen Schwelle. – Geol.  
833 Rundschau 54: 835-852.
- 834 Okrusch, M., Müller, R. & El Shazley, S. (1985): Die Amphibolite, Kalksilikatgesteine und  
835 Hornblendegneise der Alzenauer Gneis-Serie am Nordwest-Spessart. – Geol. Bavar. 87:  
836 5-37.
- 837 Okrusch, M. & Weber, K. (1996): Der Kristallinkomplex des Vorspessart. – Z. geol. Wiss. 24:  
838 141-174.
- 839 Ott, V. R. & Dombrowski, H. J. (1959): Mikrofossilien in den Mineralquellen zu Bad Nauheim.  
840 Notizbl. hess. L.-Amt Bodenforsch. 87: 415-416.
- 841 Popov, Y. A., Pribnow, D. F. C., Sass, J. H., Williams, C. F. & Burkhardt, H. (1999):  
842 Characterization of Rock Thermal Conductivity by High-resolution Optical Scanning. –  
843 Geothermics, 28: 253-276. doi: 10.1016/S0375-6505(99)00007-3
- 844 Reul, K. (1989): Gutachten zur Festsetzung des Heilquellenschutzgebietes qualitativer Art für  
845 die staatlich anerkannten Heilquellen in Bad Soden-Salmünster, Main-Kinzig-Kreis. 95 p.,  
846 Wiesbaden (Hessisches Landesamt für Bodenforschung).
- 847 Richter-Bernburg, G. (1953a): Über saline Sedimentation. – Z. Dt. Ges. Geowiss. 105:  
848 593-645.
- 849 Richter-Bernburg, G. (1953b): Stratigraphische Gliederung des deutschen Zechsteins. – Z.  
850 Dt. Ges. Geowiss. 105: 843-854.
- 851 Rybach, L. (1976): Radioactive Heat Production in Rocks and its Relation to other  
852 Petrophysical Parameters. – Pageoph. 114: 309-317.
- 853 Santoyo, E. & Díaz-González, L. (2010): Improved Proposal of the Na/K-Geothermometer to  
854 Estimate Deep Equilibrium Temperatures and their Uncertainties in Geothermal Systems.  
855 Proceed. World Geotherm. Congress 2010, 9 p.
- 856 Sass, I. & Götz, A. E. (2012): Geothermal reservoir characterization: a thermofacies concept.  
857 – Terra Nova 24, 142-147. doi: 10.1111/j.1365-3121.2011.01048.x
- 858 Sass, I., Hoppe, A., Arndt, D. & Bär, K. (2011): Forschungs- und Entwicklungsprojekt 3D  
859 Modell der geothermischen Tiefenpotenziale von Hessen. 218 p., Darmstadt (Technische  
860 Universität Darmstadt): [www.energieland.hessen.de/pdf/3-D-Modell-Hessen-  
861 Endbericht\\_\(PDF,\\_7.300\\_KB\).pdf](http://www.energieland.hessen.de/pdf/3-D-Modell-Hessen-Endbericht_(PDF,_7.300_KB).pdf)
- 862 Saunus, C. (2005): Schwimmbäder: Planung – Ausführung – Betrieb. 836 p., Düsseldorf  
863 (Krammer).
- 864 Schäffer, R. (2012): Hydrogeologische und geothermische Untersuchungen der Heilquellen  
865 und Heilbrunnen Bad Soden-Salmünsters. 114 p., unpubl. Diploma-Thesis, Chair of  
866 Geothermal Science and Technology, Technische Universität Darmstadt.
- 867 Schäffer, R. & Sass, I. (2016): Migration and mixing of a carbon dioxide bearing thermal  
868 rbine in shallow aquifers, Bad Nauheim, Germany. – Grundwasser. doi: 10.1007/s00767-  
869 016-0341-0

- 870 Scharpff, H.-J. (1972): Die Mineralwässer der Wetterau (Hessen) – Hydrogeologische und  
871 hydrochemische Untersuchungen im Niederschlagsgebiet der Nidda. 256 p., Dissertation,  
872 Technische Hochschule Darmstadt.
- 873 Scharpff, H.-J. (1976): Hydrogeologie. In: Kümmerle, E. (ed.): Erläuterungen zur  
874 Geologischen Karte von Hessen 1 : 25 000, Blatt Nr. 5618 Friedberg. 247 p., Wiesbaden  
875 (Hessisches Landesamt für Bodenforschung).
- 876 Schoeller, H. (1938): Notions sur la corrosion interne des canalisations d'eau. Annales des  
877 Ponts et Chaussées 138 (2): 199-282.
- 878 Stahl, W. & Diederich, G. (1975): C-Isotopenanalysen des Methans und Kohlendioxids  
879 einiger hessischer Mineralwässer. Notizbl. hess. L.-Amt Bodenforsch. 103: 305-313.
- 880 Stober, I. (1995): Die Wasserführung des kristallinen Grundgebirges. 191 p., Stuttgart  
881 (Enke).
- 882 Stober, I. & Bucher, K. (1999): Origin of salinity of deep groundwater in crystalline rocks.  
883 Terra Nova 11: 181-185. doi: 10.1046/j.1365-3121.1999.00241.x
- 884 Stober, I. & Bucher, K. (2012): Geothermie. 287 p., Heidelberg (Springer).
- 885 Stober, I. & Bucher, K. (2015): Hydraulic and hydrochemical properties of deep sedimentary  
886 reservoirs of the Upper Rhine Graben, Europe. Geofluids 15: 464-482. doi:  
887 10.1111/gfl.12122
- 888 Stober, I., Richter, A., Brost, E. & Bucher, K. (1999): The Ohlsbach Plume – Discharge of  
889 deep saline water from the crystalline basement of the Black Forest, Germany. Hydrogeol.  
890 J. 7: 273-283. doi: 10.1007/s100400050201
- 891 Sun, H., Feistel, R., Koch, M. & Markoe, A. (2008): New equations for density, entropy, heat  
892 capacity, and potential temperature of a saline thermal fluid. – Deep Sea Res. Part I:  
893 Oceanographic Res. Pap. 55: 1304-1310. doi: 10.1016/j.dsr.2008.05.011
- 894 Truesdell, A. H. (1976): Summary of section III, Geochemical techniques in exploration.  
895 Proceedings of the 2nd UN Symposium in Development and Use of Geothermal  
896 Resources 1: 53-79.
- 897 Trusheim, F. (1964): Über den Untergrund Frankens – Ergebnisse von Tiefbohrungen in  
898 Franken und Nachbargebieten 1953 - 1960. – Geol. Bavar. 54: 1-92.
- 899 Theis, C. V. (1935): The relation between the lowering of the piezometric surface and the  
900 rate and duration of discharge of a well using groundwater storage. Transactions Am.  
901 Geoph. Union 16: 519-524. doi: 10.1029/TR016i002p00519
- 902 Van Wees, J.-D., Kronimus, A., Van Putten, M., Pluymaekers, M.P.D., Mijnlief, H.F., Van  
903 Hooff, P., Obdam, A. & Kramers, L. (2012): Geothermal aquifer performance assessment  
904 for direct heat production - Methodology and application to Rotliegend aquifer. –  
905 Netherlands J. Geosci. 91: 651-665. doi: 10.1017/S0016774600000433
- 906 Verma, S. P. & Santoyo, E. (1997): Improved equations for Na/K, Na/Li, and SiO<sub>2</sub>  
907 geothermometers by outlier detection and rejection. J. Volcan, Geotherm. Res. 79: 9-23.  
908 doi: 10.1016/S0377-0273(97)00024-3
- 909 Vogel, J. & Schäbitzer, R. (1970): Zur geologischen Situation der Kohlensäureausbrüche im  
910 Werra-Gebiet unter besonderer Berücksichtigung des Grubenbetriebs „E. Thälmann“. Z.  
911 angewandte Geol. 16: 298-301.

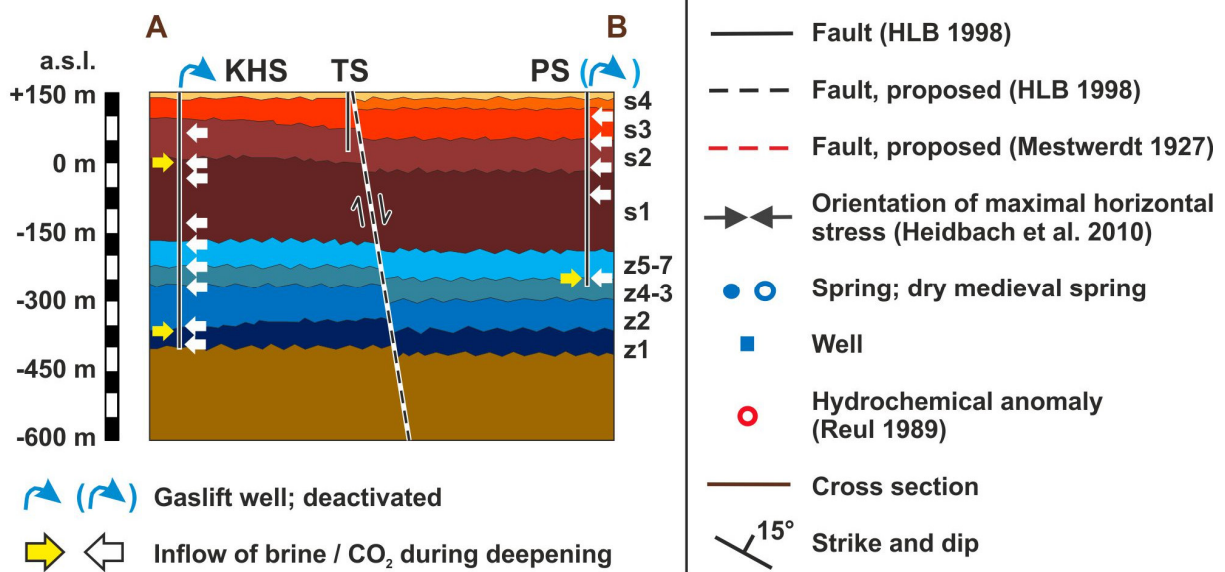
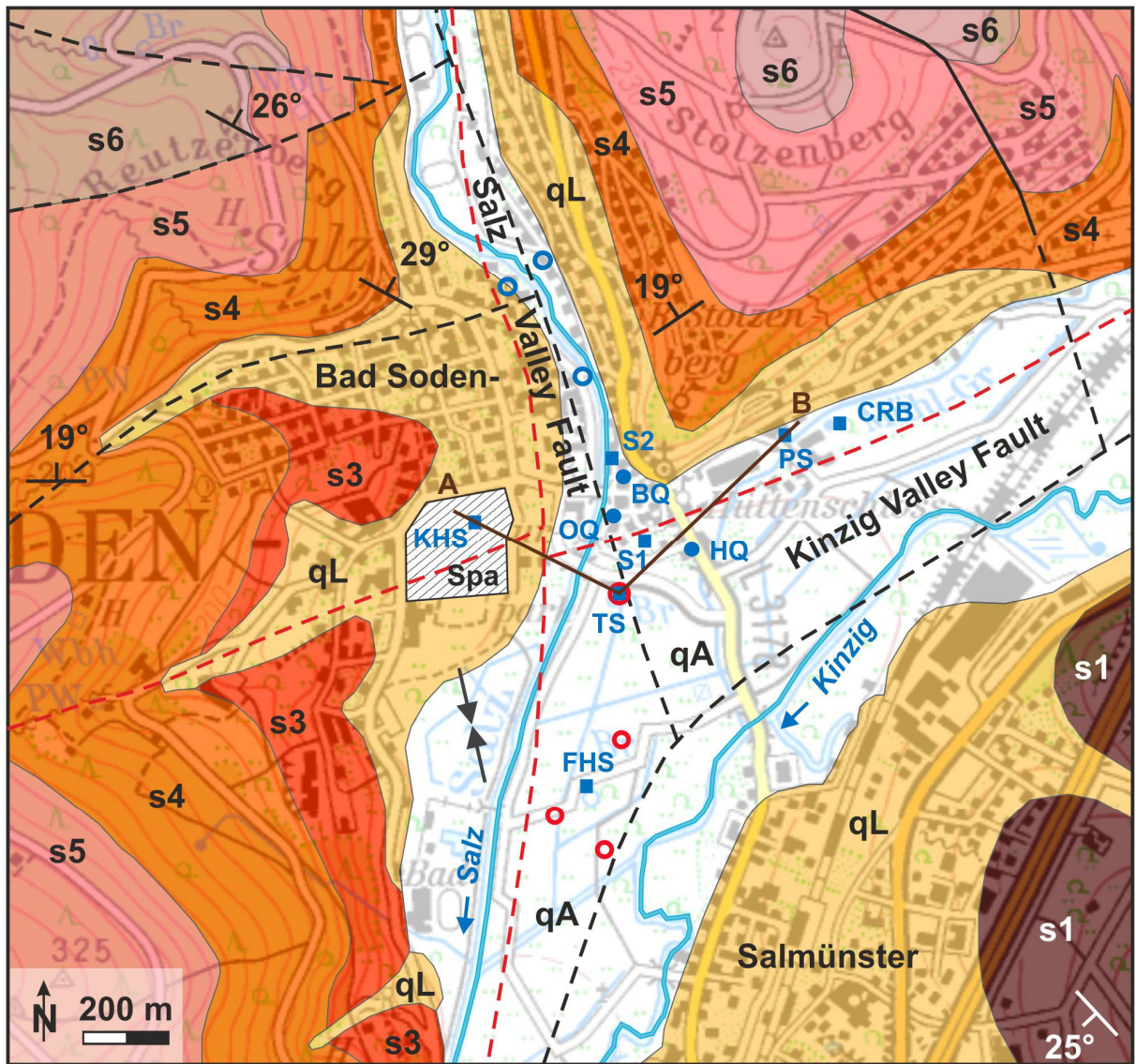
- 912 Weinelt, W. (1967): Hydrogeologie – Die hydrogeologischen Verhältnisse des  
913 Grundgebirges. In: Okrusch, M., Streit, R. & Weinelt, W. (ed.): Erläuterungen zur  
914 Geologischen Karte von Bayern 1 : 25 000, Blatt 5920 Alzenau in Unterfranken. 336 p.,  
915 München (Bayrisches Geologisches Landesamt).
- 916 Weinelt, W., Okrusch, M. & Richter, P. (1985): Das kristalline Grundgebirge im nördlichen  
917 Hochspessart auf Grund der Ergebnisse neuer Tiefbohrungen. – Geol. Bavar. 87: 39-60.
- 918 Zeh, A. & Will, T. M. (2010): The Mid-German Crystalline Zone. In: Linnemann, U. & Romer,  
919 R. L. (ed.): Pre-Mesozoic Geology of Saxo-Thuringia – From the Cadomian Active Margin  
920 to the Variscan Orogen. p. 195-220, Stuttgart (Schweizerbart).
- 921



924  
 925  
 926  
 927  
 928  
 929

Fig. 1: Mineral, thermal and acidulous waters in Hesse and adjacent regions (compiled from Carlé 1975 and HLNUG 2007). AB - Aschaffenburg, DA - Darmstadt, F - Frankfurt, FD - Fulda, GI - Gießen, GÖ - Göttingen, HD - Heidelberg, HU - Hanau, KL - Kaiserslautern, KO - Koblenz, KS - Kassel, MA - Mannheim, MR - Marburg, MZ - Mainz, SI - Siegen, WI - Wiesbaden.





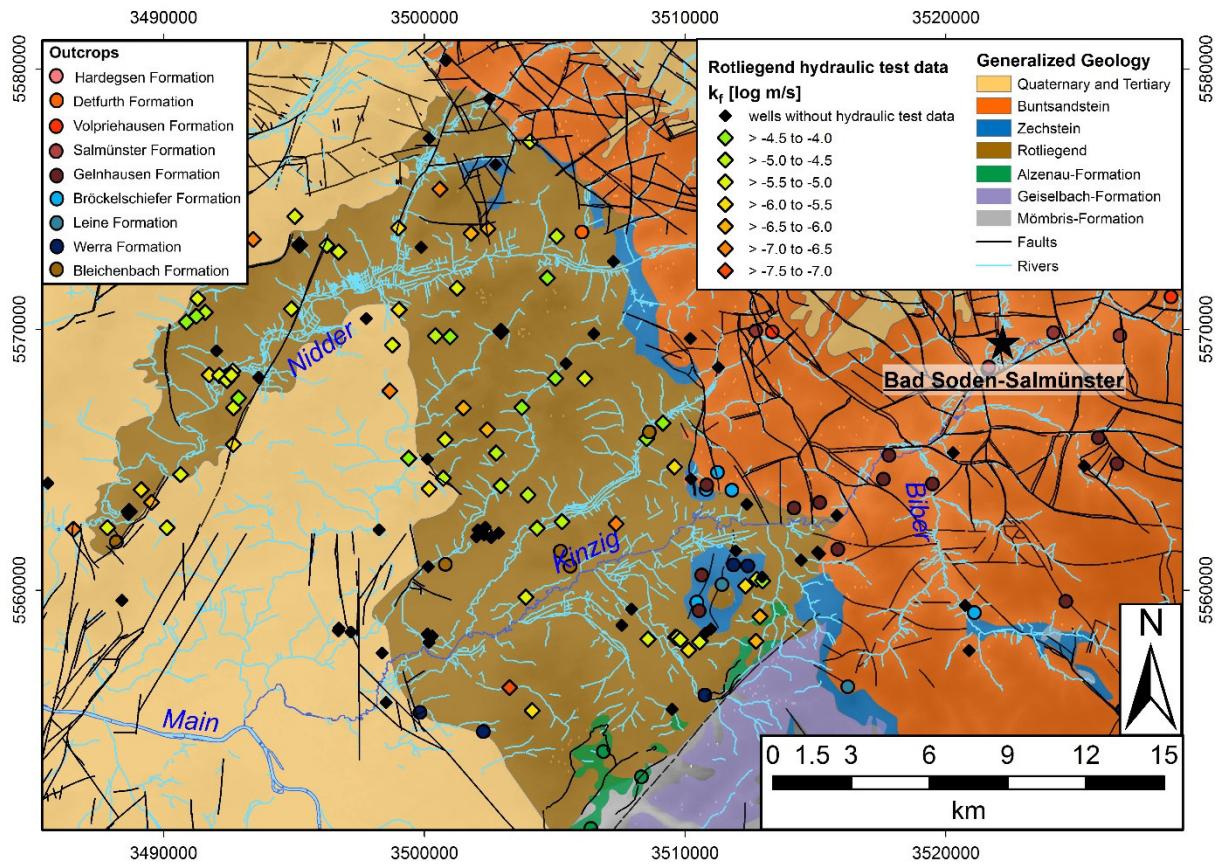
930

931

932

933

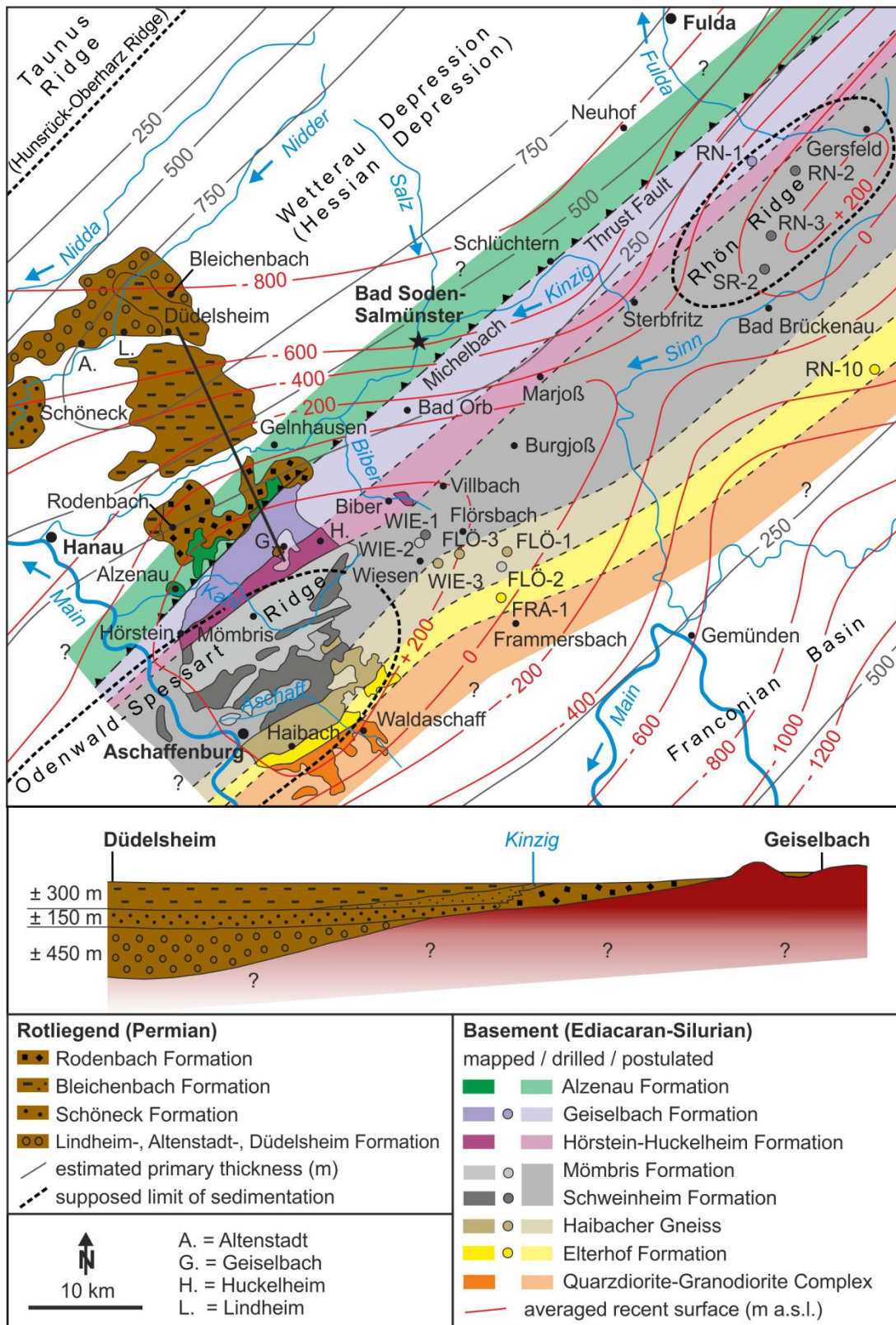
Fig. 2: Geological map (modified after HLF 1998) and schematic cross section of Bad Soden-Salmünster with proposed faults as in HLF (1998). Name and thickness of geological units are given in Tab. 1, spring and well abbreviations in Tab. 2.



934  
935

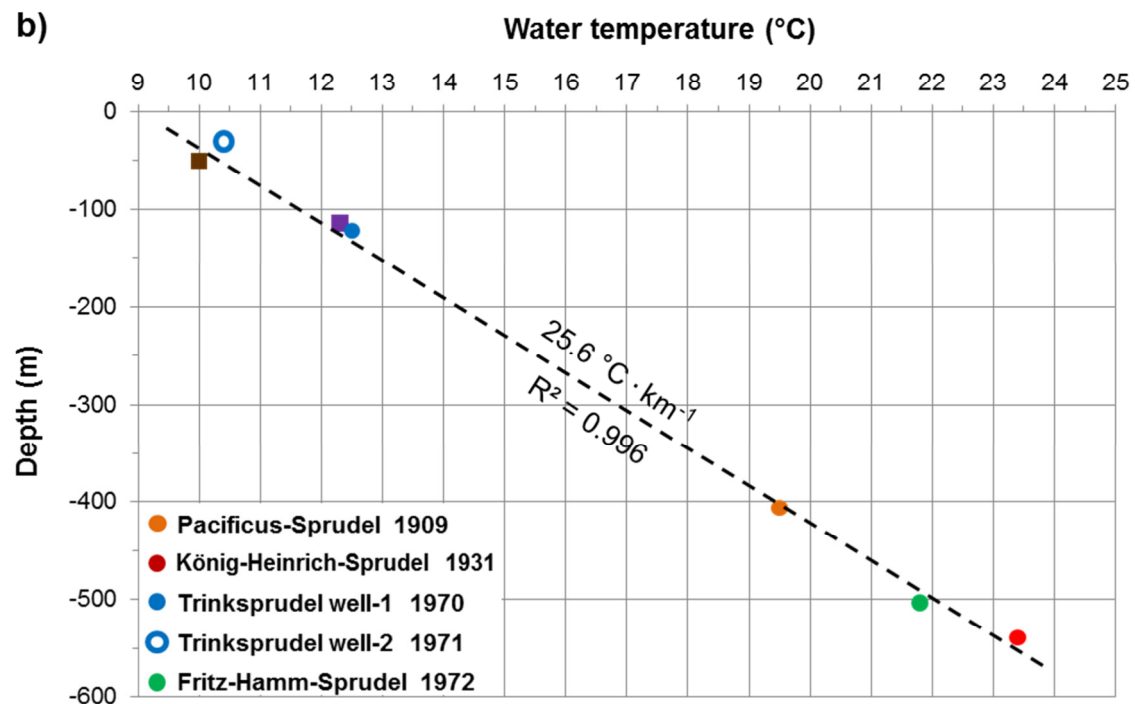
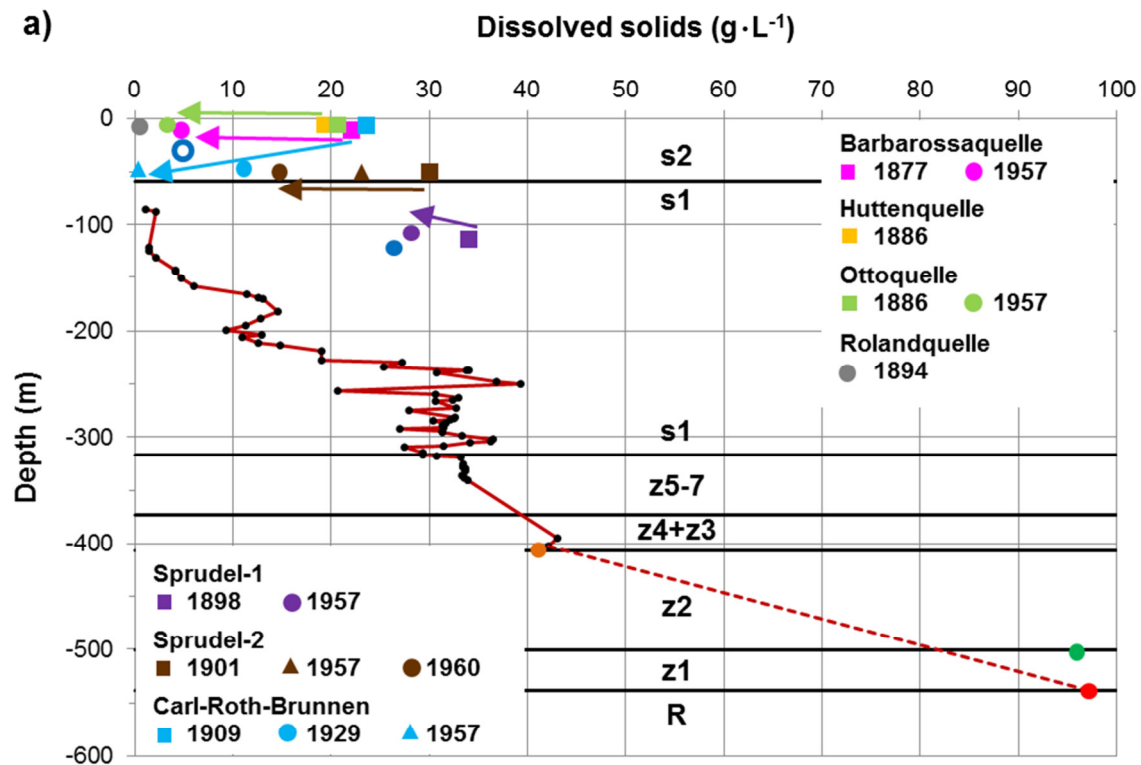
936 Fig. 3: Simplified geological map of the Wetterau and the study area (Geology after Bär  
937 2012) and location of water supply wells (diamonds) with or without hydraulic test data used  
938 for the evaluation of the hydraulic conductivity. Sampling locations of the outcrop analogue  
939 study are indicated by circles (locations given in the supplementary material).





940 Fig. 4: Palaeogeographic situation and depositional environment during the Permian  
 941 combined with the today's outcropping Rotliegend, compiled from Diederich & Ehrenberg  
 942 (1977), Kowalczyk (1983), and a simplified geological map of the crystalline basement of the  
 943 study area (compiled from Matthes 1978, Hirschmann & Okrusch 1988). The continuation of  
 944 the basement units towards the northeast is a postulation based on drilling data (Weinelt et  
 945 al. 1985). The estimated depth of the basement surface is taken from Trusheim (1964).





950

951 Fig. 6: a) Increase of dissolved solids concentration in groundwater with depth. Arrows  
 952 indicate the reduction of dissolved solids in springs and shallow wells due to the  
 953 historical drilling activities for new wells. Red line: TDS measurements during sinking  
 954 of König-Heinrich-Sprudel in 1928, data available from 85 to 402 m depth. Lithological  
 955 borders from Tab. 1.

956 b) Estimation of the local geothermal gradient by water temperatures measured on or  
 957 a few years after completion of the particular wells listed.



958 Tab. 1: Stratigraphic sequence and drilled formation thicknesses in König-Heinrich-Sprudel (KHS), Fritz-Hamm-Sprudel (FHS), Trinksprudel (TS),  
 959 Pacificus-Sprudel (PS) and a research wellbore at Ahl (Diederich & Hickethier 1981, Ehrenberg & Hickethier 1982), 3.5 km NE of Bad  
 960 Soden (>x m indicates the drilled uppermost part of the particular formation).

System	Group	Formation	Lithology	Depth (m)			Thickness (m)			
				KHS	FHS	PS	KHS	FHS	PS	Ahl
Quaternary		Floodplain loam (qA)	floodplain soil and sediments	0 - 16	0 - 12	0 - 13	16	12	13	19
		Unconsolidated rock (qL)	loess, loamy loess, loam, silt, sand, fluvial gravels							
		Solling (s6)	medium to coarse sandstone with boulders							
Triassic	Middle Buntsandstein	Hardeggen (s5)	medium sandstone with boulders, claystone, siltstone	-	-	-	-	-	-	-
		Defurth (s4)	fine to coarse sandstone with boulders	-	-	13 - 30	-	-	17	54
	Lower Buntsandstein	Volpriehausen (s3)	fine to coarse sandstone with boulders, claystone, siltstone	16 - 59	12 - 44	30 - 97	43	32	67	76
		Salmünster (s2)	fine sandstone, claystone, siltstone,	59 - 135	44 - 106	97 - 163	76	62	66	92
Permian	Zechstein	Gelnhausen (s1)	fine to medium sandstone sporadic with boulders, claystone, siltstone	135 - 317	106 - 268	163 - 340	182	162	177	183
		Bröckelschiefer (z6)	siltstone, claystone, sporadic sandstone	317 - 373	268 - 296	340 - 379	56	28	39	27
		(z5)			296 - 302	379 - 387		6	8	2
	Aller (z4)	claystone	373 - 407	328 - 387	400 - 407	34	59	>7	6	
	Leine (z3)	dolostones								
Rotliegend		Staßfurt (z2)	claystone, dolostones, marlstone, anhydrite	407 - 501	387 - 420	-	94	33	-	17
		Werra (z1)	limestone, dolostones, claystone, anhydrite	501 - 538	420 - 490	-	37	70	-	85
		Bleichenbach	claystone, siltstone, sandstone	538 - 539	490 - 503	-	> 1	> 13	-	-
Rodenbach	conglomerate, breccia, sandstone									
Cambrian	Basement	Alzenau	homogeneous or banded amphibolites, hornblende plagioclase gneiss	-	-	-	-	-	-	-

962

Tab. 2: Physical properties and hydrochemical composition of selected samples from springs and wells. Data compiled in Schäffer (2012).

963

Concentrations in mg·L<sup>-1</sup>; no entry, not measured; b. d., below detection limit; TDS, total dissolved solids.

	Barbarossa- quelle (BQ)		Huttenquelle (HQ)	Ottoquelle (OQ)		Rolandquelle (RQ)			Sprudel-1 (S1)			Sprudel-2 (S2)		
		11		6,5	1886	6,5	8	13,5	114	108	50	50	50	50
Depth (m)	1877	1957	1886	1886	1957	1894	1956	1898	1957	1901	1957	1960		
T (°C)		13.0			12.3	12.8	13.7	12.3	12.0	10.0	11			
pH (-)		6.1			6.3		6.2		6.3		6.2			
ρ (g·cm <sup>-3</sup> )	1.0163	1.0019	1.0145		1.0008	0.9995	0.9988	1.0238	1.0199	1.0210	1.0156			
TDS (g·L <sup>-1</sup> )	22.1	4.76	19.4	20.7	3.35	0.48	0.35	34.1	28.2	30.1	23.1	14.8		
Li														
Na	6169	1494	5759	6364	1035	68	46.6	9937	8492	9126	7175	7150*		
K	987	113	743	160	57.3	7.6	4.3	863	420	549	369			
Mg	282	37.3	256	162	22.1	19.1	12.8	432	378	378	261	234		
Ca	855	116	790	912	50.2	42.4	29.2	1302	1119	1079	819	735		
NH <sub>4</sub>		0.3		6.18	b. d.		0.6			3.5				
Fe	10,5	1.87	1.1	47.1	2.16			41.9	110	42.8	30.1	30.0		
Mn		0.11			0.14		traces		1.52		1.26	1.5		
F				5.4										
Cl	10910	2274	10236	10500	1267	113	59.8	17020	14925	15440	12190	11600		
Br														
NO <sub>3</sub>		16.6			2.6		8.0		b. d.		2.7			
SO <sub>4</sub>	901	256	846	855	177	39.8	32.4	1443	1222	1318	1044	990		
HCO <sub>3</sub>	1978	431	720	1629	698	174	134	2935	1508	2109	1179	1175		
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	42,7	17.2	30	15	39.9	14.8	18.9	44.8	21.3	38.0	23.3			
CO <sub>2</sub>	1112	618	96	1305	310	93.3	27	848	1996	1305	1809	1400		

\*Na+K

964

965

966

Tab. 2: Continued.

Depth (m)	Pacificus-Sprudel (PS)		Carl-Roth-Brunnen (CRB)		König-Heinrich-Sprudel (KHS)		Trinksprudel well-1 (TS)		Trinksprudel well-2 (TS)		Fritz-Hamm-Sprudel (FHS)	Huttengrund	
	1909	1957	1910	1929	1957	1931	2011	1970	2012	1971	2012	1972	2011
	406		7	47		539		122	30		503		
Year	1909	1957	1910	1929	1957	1931	2011	1970	2012	1971	2012	1972	2011
T (°C)	19.5	16.0			13.0	23.4	23.4	12.5	12.6	10.4	12.2	21.8	16.8
pH (-)		6.2			6.0	6.25	6.17	5.9	5.82	5.8	5.98	6.2	6.05
$\rho$ (g·cm <sup>-3</sup> )		1.0286	1.0194	1.0078	0.9984	1.073						1.080	
TDS (g·L <sup>-1</sup> )	41.1	40.8	23.6	11.1	0.35	97.2	106.6	26.5	25.2	4.91	4.80	96.0	104.2
Li	5.6							6.2			1.35		
Na	12118	12.167	6794	3360	84.1	30960	36100	7287	7413	1540	1533	31000	34900
K	531	577		177	7.47	3514	1990	571	408	143	94.8	1725	1970
Mg	724	516	430	135	5.83	430	409	734	348	32	40.0	415	397
Ca	1865	1680	1171	453	17.7	2785	2760	1106	1132	108	124	3006	2790
NH <sub>4</sub>	4.0	0.6		0.7	b. d.	24.3	12	b. d.	0.66	b. d.	0.33	b. d.	12
Fe	27.4	77.3	42	15.8	0.41	24	30	27.0		0.6		24.8	32
Mn	0.1	2.4	0.5	1.0	0.03	3.5							
F							59.2		3.87		3.55		
Cl	23004	21360	14052	5937	134	53545	59153	14420	13576	2405	2387	54000	58000
Br	4.0						46.8		6.07		6.95		
NO <sub>3</sub>		b. d.			14.2		124	0.5	5,13	0.1	6.78	7.4	b. d.
SO <sub>4</sub>	301	1823	1065	451	18.5	2554	3848	1060	1034	228	232	2125	2710
HCO <sub>3</sub>	2495	1996		537	50.3	3383	4048	1208	1269	445	371	3661	3350
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	15.2	17.6	20.8	24.6	15.3			23.4		10.5		15.7**	
CO <sub>2</sub>	8604	1383		2005	45.2	3342	3770	2178		≈1000		2800	3880

\*\*measured in 1976.

Tab. 3: Results of the outcrop analogue study, arithmetic mean and standard deviation of petrophysical rock properties.

Formation	Bulk Density (g·cm <sup>-3</sup> )	Porosity (%)	n	Matrix Permeability (m <sup>2</sup> )		Thermal Conductivity (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	Thermal Diffusivity (mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	n	Specific Heat Capacity (J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	n
				Apparent Permeability	Intrinsic Permeability					
Hardeggen (s5)	2.64 ± 0.01	10.3 ± 1.1	5	(5.2 ± 2.4) · 10 <sup>-13</sup>	(1.5 ± 1.5) · 10 <sup>-16</sup>	4.18 ± 0.27	2.71 ± 0.19	5	587 ± 38	5
Detfurth (s4)	2.64 ± 0.01	9.3 ± 0.5	3	(1.8 ± 0.2) · 10 <sup>-13</sup>	(3.2 ± 3.5) · 10 <sup>-17</sup>	4.04 ± 0.23	2.69 ± 0.20	3	571 ± 15	3
Volpriehausen (s3)	2.64 ± 0.01	12.9 ± 5.3	4	(2.6 ± 2.4) · 10 <sup>-13</sup>	(2.3 ± 4.0) · 10 <sup>-13</sup>	3.08 ± 0.76	1.89 ± 0.48	4	618 ± 20	4
Salmünster (s2)	2.64 ± 0.01	14.0 ± 2.6	9	(1.4 ± 1.3) · 10 <sup>-13</sup>	(1.3 ± 3.3) · 10 <sup>-14</sup>	2.69 ± 0.30	1.64 ± 0.21	9	625 ± 32	9
Geinhausen (s1)	2.64 ± 0.01	16.3 ± 3.3	28	(1.3 ± 1.7) · 10 <sup>-13</sup>	(2.1 ± 9.2) · 10 <sup>-13</sup>	2.57 ± 0.35	1.60 ± 0.22	35	614 ± 58	28
Bröckelschiefer (z5-z7)	2.65 ± 0.01	18.3 ± 2.6	9	(1.4 ± 1.6) · 10 <sup>-13</sup>	(2.4 ± 1.7) · 10 <sup>-14</sup>	2.49 ± 0.30	1.53 ± 0.17	9	614 ± 17	9
Aller (z4)	2.83 ± 0.09	19.3 ± 4.6	6	(5.3 ± 3.4) · 10 <sup>-13</sup>	(1.5 ± 1.5) · 10 <sup>-14</sup>	1.79 ± 0.63	1.01 ± 0.28	6	614 ± 52	6
Leine (z3)	2.70	1.6	1	1.1 · 10 <sup>-12</sup>	-	2.58	1.26	1	757	1
Werra (z1)	2.84 ± 0.06	10.5 ± 6.4	24	(3.0 ± 4.2) · 10 <sup>-13</sup>	(0.8 ± 1.4) · 10 <sup>-14</sup>	3.15 ± 0.85	1.54 ± 0.40	27	729 ± 151	24
Bleichenbach	2.68 ± 0.03	16.3 ± 5.0	7	(6.2 ± 5.2) · 10 <sup>-15</sup>	(2.3 ± 1.8) · 10 <sup>-16</sup>	1.92 ± 0.38	1.16 ± 0.15	9	612 ± 45	7
Alzenau	2.80 ± 0.18	2.8 ± 2.6	17	(9.2 ± 9.8) · 10 <sup>-16</sup>	-	2.89 ± 0.98	1.56 ± 0.75	24	700 ± 68	17

972 Tab. 4: Brine properties of König-Heinrich-Sprudel and Fritz-Hamm-Sprudel from 1972 to 2012, as well as Pacificus-Sprudel from 1909 to 1973  
973 (Schäffer 2012). Heat capacity is calculated depending on density (Sun et al. 2008) and hydraulic conductivity based either on discharge  
974 and filter section properties for Z for the respective wells or as general values from regional statistical data for R and B. Basement  
975 transmissivities are taken from Appel & Habler (2002). Z = Zechstein, R = Rotliegend, B = Basement.

Parameter	Unit	König-Heinrich-Sprudel			Fritz-Hamm-Sprudel			Pacificus-Sprudel		
		Min	Arithmetic Mean	Max	Min	Arithmetic Mean	Max	Min	Arithmetic Mean	Max
Temperature	°C	18.4	21.4	23.7	11.2	17.5	26.0	16.0	17.3	19.5
Electric Conductivity at 25 °C	mS·cm <sup>-1</sup>	72	115	134	101	122	131	-	-	-
TDS	g·L <sup>-1</sup>	62.4	91.2	106.6	88.3	97.7	104.1	40.2	41.1	42.4
CO <sub>2</sub>	g·L <sup>-1</sup>	0.81	1.61	3.77	1.10	1.83	3.88	1.38	3.89	8.60
Discharge	L·s <sup>-1</sup>	5.4	5.58	5.8	4.1	5.58	7.5	0.7	1.16	1.9
Density	g·cm <sup>-3</sup>	1.044	1.061	1.071	1.065	1.070	1.080	-	1.029	-
Heat Capacity	kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	3.89	3.79	3.73	3.77	3.74	3.68	-	3.98	-
Filter Section -Depth -Thickness		406-539 1 Leine Formation (z3) 94 Staßfurt Formation (z2) 37 Werra Formation (z1) 1 Rotliegend			462-497 28 Werra Formation (z1) 7 Rotliegend			379-406 21 Bröckelschiefer Formation (z5/z6) 7 Leine and Aller Formation (z3/z4)		
Hydraulic Conductivity (regional values)	m·s <sup>-1</sup>	7.1 · 10 <sup>-5</sup> 2.9 · 10 <sup>-9</sup> 4.7 · 10 <sup>-15</sup> 6.4 · 10 <sup>-7</sup> 3.5 · 10 <sup>-12</sup>			1.6 · 10 <sup>-4</sup> 2.9 · 10 <sup>-9</sup> 4.7 · 10 <sup>-15</sup> 6.4 · 10 <sup>-7</sup> 3.5 · 10 <sup>-12</sup>			1.5 · 10 <sup>-4</sup> 2.9 · 10 <sup>-9</sup> 4.7 · 10 <sup>-15</sup> 6.4 · 10 <sup>-7</sup> 3.5 · 10 <sup>-12</sup>		
Transmissivity (regional values)	m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	6.6 · 10 <sup>-5</sup> 1.2 · 10 <sup>-5</sup> 1.5 · 10 <sup>-2</sup> 8.9 · 10 <sup>-3</sup>			6.6 · 10 <sup>-5</sup> 1.2 · 10 <sup>-5</sup> 1.5 · 10 <sup>-2</sup> 8.9 · 10 <sup>-3</sup>			6.6 · 10 <sup>-5</sup> 1.2 · 10 <sup>-5</sup> 1.5 · 10 <sup>-2</sup> 8.9 · 10 <sup>-3</sup>		
Reservoir Temperature (calculated)	°C	22.6 28.2	25.4 39.7	28.2 51.2	22.7 28.2	25.5 39.7	28.2 51.2	22.6 28.2	25.4 39.7	28.2 51.2
Discharge (predicted)	L·s <sup>-1</sup>	2.0 · 10 <sup>-4</sup> 1.1 · 10 <sup>-9</sup>	0.36 0.05	4.58 2.79	5.5 · 10 <sup>-4</sup> 3.1 · 10 <sup>-9</sup>	0.98 0.15	12.5 7.81	1.0 · 10 <sup>-4</sup> 5.5 · 10 <sup>-10</sup>	0.02 0.03	0.27 1.39
Thermal Potential		251 0 0	257 22.4 6.3	265 282 332	123 0 0	166 61 18	222 769 923	20 + 205 0 0	34 + 257 1.5 3.2	56 + 308 17 170
Additional Potential in R+B	KW	0	29	614	0	79	1692	205	262	495



977 Tab. 5: Evaluation of the deep geothermal potential of the Rotliegend (Bleichenbach and Rodenbach Formation) as well as the basement (Alzenau  
 978 Formation) in Bad Soden-Salmünster based on geothermal potential categories (Bär et al. 2011). The hydraulic conductivity and  
 979 transmissivity of the basement are calculated and extrapolated from distant drilling data.

Potential	Very Low	Low	Middle	High	Very High	Rotliegend (538-760 m depth)	Basement (760-1500 m depth)
Geothermal Gradient (°C·km <sup>-1</sup> )	≤ 20	> 20	> 30	> 40	> 50	25.6	≈ 31.0
Reservoir Temperature (°C)	≤ 60	> 60	> 100	> 120	> 150	22.6 - 28.2	28.2 - 51.2
Apparent Permeability (m <sup>2</sup> )	≤ 1 · 10 <sup>-15</sup>	> 1 · 10 <sup>-15</sup>	> 1 · 10 <sup>-13</sup>	> 1 · 10 <sup>-11</sup>	> 1 · 10 <sup>-9</sup>	6.2 · 10 <sup>-15</sup>	9.2 · 10 <sup>-16</sup>
Hydraulic Conductivity (m·s <sup>-1</sup> )	≤ 1 · 10 <sup>-8</sup>	> 1 · 10 <sup>-8</sup>	> 1 · 10 <sup>-6</sup>	> 1 · 10 <sup>-4</sup>	> 1 · 10 <sup>-2</sup>	5.2 · 10 <sup>-6</sup>	2.3 · 10 <sup>-7</sup>
Transmissivity (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	≤ 5 · 10 <sup>-7</sup>	> 5 · 10 <sup>-7</sup>	> 5 · 10 <sup>-5</sup>	> 5 · 10 <sup>-3</sup>	> 5 · 10 <sup>-1</sup>	1.2 · 10 <sup>-3</sup>	1.7 · 10 <sup>-4</sup>
Thermal Conductivity (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	≤ 1.25	> 1.25	> 2.0	> 3.0	> 5.0	1.92	2.89

---

---

## **Anhang D – Erkundung und Beweissicherung für eine Geothermale Erschließung eines Alpinen Karstaquifers im Tuxertal, Österreich**

---

Veröffentlicht als:

Sass I, Heldmann C-D & Schäffer R (2016): Erkundung und Beweissicherung für eine Geothermale Erschließung eines Alpinen Karstaquifers im Tuxertal, Österreich. Grundwasser 21/2, 147-156.  
doi: 10.1007/s00767-015-0312-x

# Erkundung und Beweissicherung für eine geothermale Erschließung eines Alpen Karstaquifers im Tuxertal, Österreich

Ingo Sass<sup>1</sup> · Claus-Dieter Heldmann<sup>1</sup> · Rafael Schäffer<sup>1</sup>

Eingang des Beitrages: 3.12.2014 / Eingang des überarbeiteten Beitrages: 23.9.2015 / Online publiziert: 12. Februar 2016  
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

**Zusammenfassung** Karstaquifere können sich durch ihre erhöhten Permeabilitäten vorteilhaft auf die Leistung geothermischer Systeme auswirken. Andererseits bedingen ihre hohen Grundwasserabstandsgeschwindigkeiten auch verringerte Nutzungsmöglichkeiten als Wärmespeicher. In Finkenberg im Tuxertal (Zillertal, Tirol, Österreich) wurde erstmalig der Marmorkarstaquifer der Hochstegen-Formation wissenschaftlich-technisch als mitteltiefes Erdwärmesondenfeld mit Speicherfunktion erkundet und ausgebaut.

Flächendeckende physikochemische und hydrochemische Untersuchungen zur Quellbeweissicherung führten dazu, dass charakteristische hydrochemische Signaturen den tektonischen Einheiten in Abhängigkeit ihrer Lithologie zugeordnet wurden. Weiterhin wurde festgestellt, dass das unterirdische Einzugsgebiet des Karstaquifers der Hochstegen-Formation südwestlich Finkenbergs bis auf etwa 2650 m ü. A. reicht. Im Verlauf der Geothermiebohrungen wurde die Verkarstung bis 400 m unter Geländeoberkante nachgewiesen (Sass et al., 2016). Die einjährige Beweissicherung an sieben Quellen, die sich im Abstrom der Erdwärmesondenbohrungen befinden, konnte keine anhaltende nachteilige Beeinflussung nachweisen.

## Exploration and monitoring for geothermal exploitation of an Alpine karst aquifer, Tux valley, Austria

**Abstract** Karst aquifers may on one hand improve the efficiency of geothermal systems due to increased permeabilities, but on the other hand, high groundwater velocities can reduce the efficiency of the underground heat storage capacity. The marble karst aquifer of the Hochstegen formation was explored and developed for the first time as an intermediate-depth geothermal energy storage system at Finkenberg, Tux valley (Tyrol, Austria).

Geological field studies and a spring monitoring program for the project revealed characteristic hydro-chemical signatures related to the catchments in specific tectonic units depending on their lithology. Observations showed that the catchment area of the Hochstegen formation karst aquifer extends up to 2650 m a.s.l. southwest of Finkenberg. In the boreholes, karstification was detected to 400 m below surface (Sass et al., 2016). A monitoring program involving seven springs downgradient of the boreholes has shown that the geothermal project has had no long-term impact on groundwater quality.

**Keywords** Alpine karst aquifer · Hochstegen formation · Tux valley · Hydrochemical und physicochemical parameters · Geothermal exploration

## Einleitung

Der Marmorkarstaquifer der Hochstegen-Formation in Finkenberg im Tuxertal (Zillertal, Tirol, Österreich) sollte erstmalig indirekt geothermisch genutzt werden. Daher

---

✉ Ingo Sass  
sass@geo.tu-darmstadt.de

Claus-Dieter Heldmann  
heldmann@geo.tu-darmstadt.de

Rafael Schäffer  
schaeffer@geo.tu-darmstadt.de

<sup>1</sup> Institut für Angewandte Geowissenschaften,  
Technische Universität Darmstadt,  
Schnittspahnstraße 9, 64287 Darmstadt, Deutschland

lagen bei Projektbeginn weder geothermisch-geotechnische Kennwerte vor, noch waren ausreichende Kenntnisse oder Erfahrungswerte der lokalen Karsthydrologie vorhanden. Deswegen wurde ein wissenschaftliches Untersuchungsprogramm entworfen und projektvorbereitend und -begleitend umgesetzt.

Der Ausbau eines Karstaquifers mit Erdwärmesonden stellte wissenschaftlich-technisches sowie genehmigungsrechtliches Neuland dar. Zur Bewältigung der Heiz- und Kühlaufgaben sollte unter Einsatz mitteltiefer Erdwärmesonden, die aus ökonomischen Gründen mit dem pneumatischen Imlochhammer-Bohrverfahren errichtet wurden, gelöst werden.

Neben der Erkundung der thermophysikalischen und geotechnischen Gebirgseigenschaften war daher ein besseres Verständnis der lokalen Karsthydrogeologie erforderlich. Zur Erkundung des betroffenen Karstaquifers im Tuxertal wurde ein hydrochemisches Untersuchungsprogramm mit dem Ziel durchgeführt, die Herkunft verschiedener Grundwässer über hydrochemische Routineparameter zu bestimmen. Denn die hydrochemischen Verhältnisse im Einzugsgebiet des Tuxertales waren nicht hinreichend bekannt. Außerdem wurde eine hydrogeologische Beweissicherung vor, während und nach dem Bauvorhaben durchgeführt, um mögliche Einflüsse der Bohrungen auf benachbarte Quellen in Finkenberg dokumentieren zu können.

Das Forschungsvorhaben wurde 2011 mit geowissenschaftlichen Geländearbeiten begonnen. Die Ergebnisse wurden in der fachtechnischen Planung fortgeschrieben:

- Geologische und strukturgeologische Kartierung
- Definierung tektonischer Struktureinheiten
- Hydrogeologische Kartierung tektonischer Struktureinheiten
- Hydrochemische Charakterisierung der Quellen und Bäche im Einzugsgebiet des Tuxbaches und Zuordnung zu den tektonischen Struktureinheiten
- Hydrochemische Überwachung der Quellen in Finkenberg, Überprüfung einer Beeinflussung dieser Quellen durch die Bohrungen

Quellwassertemperatur, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit (EL) und Redoxpotenzial wurden mit Elektroden der Firma WTW gemessen. Zur Trübungsmessung wurde ein Instrument der Firma Hach eingesetzt. Die Trübung wurde optisch ermittelt, anhand von Standards kalibriert und in FNU (Formazine Nephelometric Units) angegeben. Der Hydrogencarbonatgehalt ist vor Ort mit einem Digitaltitrator der Firma Hach durch Titration mit einer 1,6-normalen Schwefelsäure bestimmt worden. Als Indikator wurde Bromkresolgrün-Methylorange verwendet. Die Konzentration wichtiger Ionen (Kationen:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Sr}^{2+}$ , Anionen:  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ ) wurde mit einem Ionenchromatographen der Firma Metrohm gemessen.

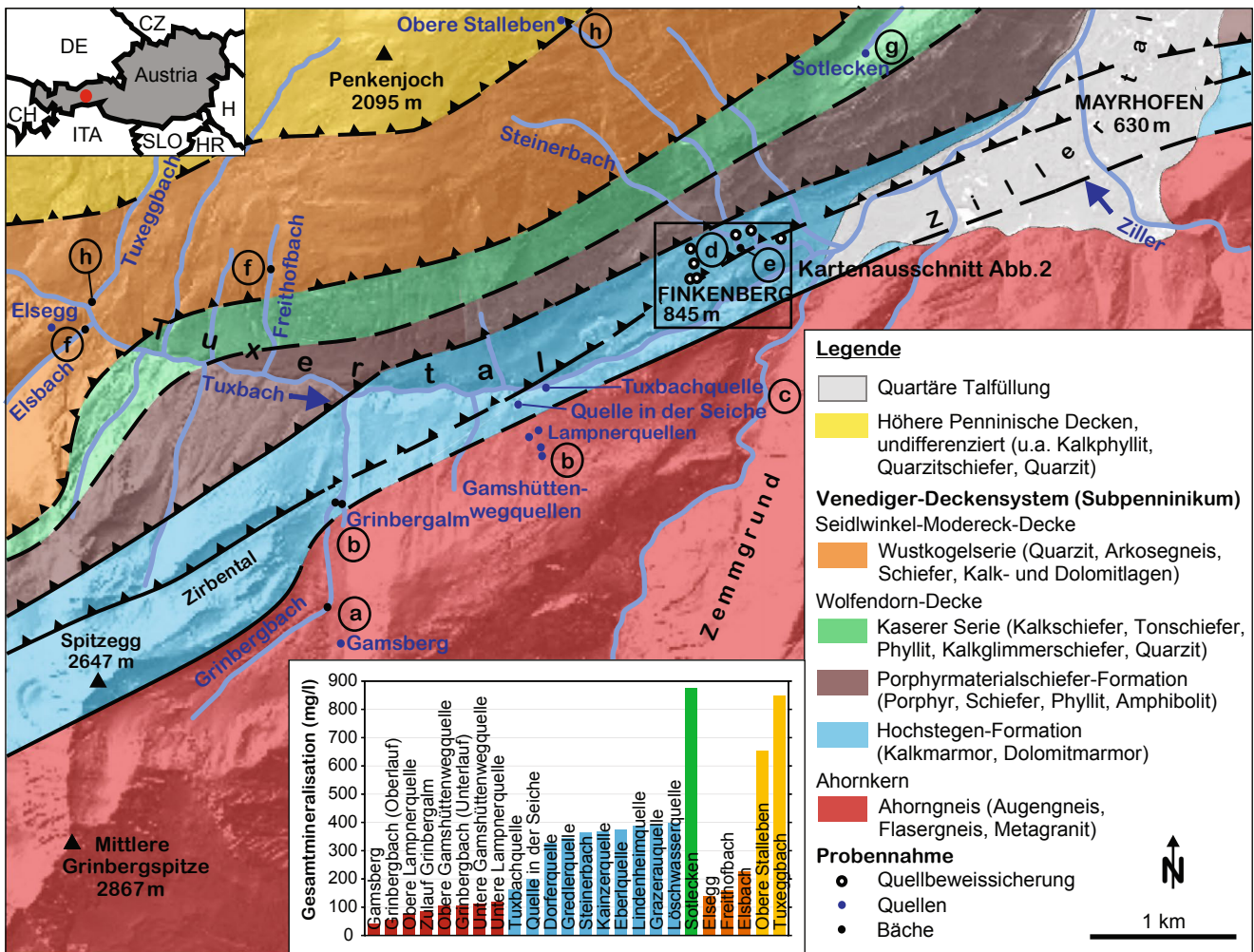
## Geologische Übersicht

Finkenberg befindet sich auf etwa 840 m ü. A. am Talausgang des Tuxertales, das 3 km östlich in Mayrhofen auf etwa 630 m ü. A. in das Zillertal mündet (Abb. 1). Das Tuxertal ist bei Finkenberg als Trogtal ausgebildet, umgeben vom Penkenjoch (2095 m ü. A.) im Norden und dem Spitzegg (2647 m ü. A.) im Süden. Topographisch markant ist die bis zu 60 m eingeschnittene Tuxbachklamm, die im Ort durch mehrere Brücken überspannt wird. Die Klamm verläuft parallel zur Deckengrenze und ist vermutlich auf eine tektonisch bedingte Schwächung der Formation in diesem Bereich zurückzuführen.

In der Umgebung Finkенbergs stehen subpenninische Gesteinseinheiten des Venediger-Deckensystems an, die zum nordwestlichen Randbereich des Tauernfensters gehören (Schmid et al. 2013). Das Tauernfenster zieht sich in E-W-Erstreckung über eine Länge von 160 km mit einer Breite von etwa 30 km (Kurz et al. 1998). Im Tauernfenster wurde der penninische Deckenstapel, umgeben vom ostalpinen Deckenstapel, im zentralen Bereich ab dem Tertiär 25 bis 35 km gehoben und erodiert (Selverstone 1985). Vereinfacht dargestellt setzt sich das Venediger-Deckensystem im Arbeitsgebiet vom Liegenden zum Hangenden aus dem Ahornkern, der Wolfendorn-Decke und der Seidlwinkel-Modereck-Decke zusammen (Veselá und Lammerer 2008). Die Hochstegen-Formation bildet die Hülle der Gneise und ist durch weiträumige, subvertikale, E-W-streichende, sinistrale Störungssysteme tektonisch stark beansprucht (Frisch 1968, 1979).

Die Hochstegen-Formation war das Ziel der geothermischen Erschließung. Durch die Untersuchung von Mikrofossilien an einem Aufschluss wenige Meter vom Bohrplatz entfernt konnten Kießling & Zeiss (1992) ein Ablagerungsalter im Oberen Jura bestimmen. Die Hochstegen-Formation wurde im Glockner-Ozean unter flachmarinen Bedingungen abgelagert (Kurz et al. 1998). Veselá & Lammerer (2008) interpretieren diese Abfolge als eine Entwicklung von proximaler zu distaler Fazies. Bei der Orogenese der Alpen wurde die Hochstegen-Formation metamorph überprägt und durch mehrfache Überschiebung gestapelt.

Abgesehen vom Talgrundwasserleiter ist die Hochstegen-Formation aufgrund ihrer Verkarstungsfähigkeit der einzige durchgehende Grundwasserleiter des Tuxertales. In der Region des Olperers (ca. 17 km SW Finkenberg) und des Höllensteins (ca. 9 km SW Finkenberg) sind über 30 Höhlen, teils mit Ganglängen von über 100 m bis maximal etwa 11 km, bekannt; durch das Abschmelzen der Gletscher werden weitere Höhlen freigelegt (Spötl 2009). Speläotheme in diesen Höhlen wurden mit der U/Pb- und U-Th-Methode auf  $551 \pm 10$  ka und  $353 \pm 9$  ka datiert (Cliff et al. 2010). Das Karstsystem der Hochstegen-Formation ist somit relativ alt



**Abb. 1** Stark vereinfachte Karte der strukturellen Einheiten des Arbeitsgebietes, Positionen der untersuchten Quellen und Bäche, sowie Diagramm der Gesamtmineralisation derselben. Die Buchstaben an den Probennahmestellen verweisen auf die Stiff-Diagramme in Abbildung 3. Das Relief des Geländes wurde aus Tiris (<https://www.tirol.gv.at/statistik-budget/tiris/>) entnommen

und war auch während der Vereisungen aktiv, möglicherweise gespeist durch Grundwasser oder Schmelzwasser der Gletscher des Tuxer Hauptkammes (Spötl et al. 2007; Spötl & Mangini 2010).

### Geologische Erkundung und Bohrungen

Durch die Antiklinalstruktur des Tauernfensters fällt die Foliation der Hochstegen-Formation in Finkenberg mit 65° bis 80° nach NNW (330° bis 350°) ein (Abb. 2). Aufgrund der Lagerungsverhältnisse und der tektonischen Situation beträgt die erbohrbare Mächtigkeit der Hochstegen-Formation in Finkenberg vermutlich über 600 m. Die tatsächliche Mächtigkeit im Tuxertal beträgt etwa 350 m.

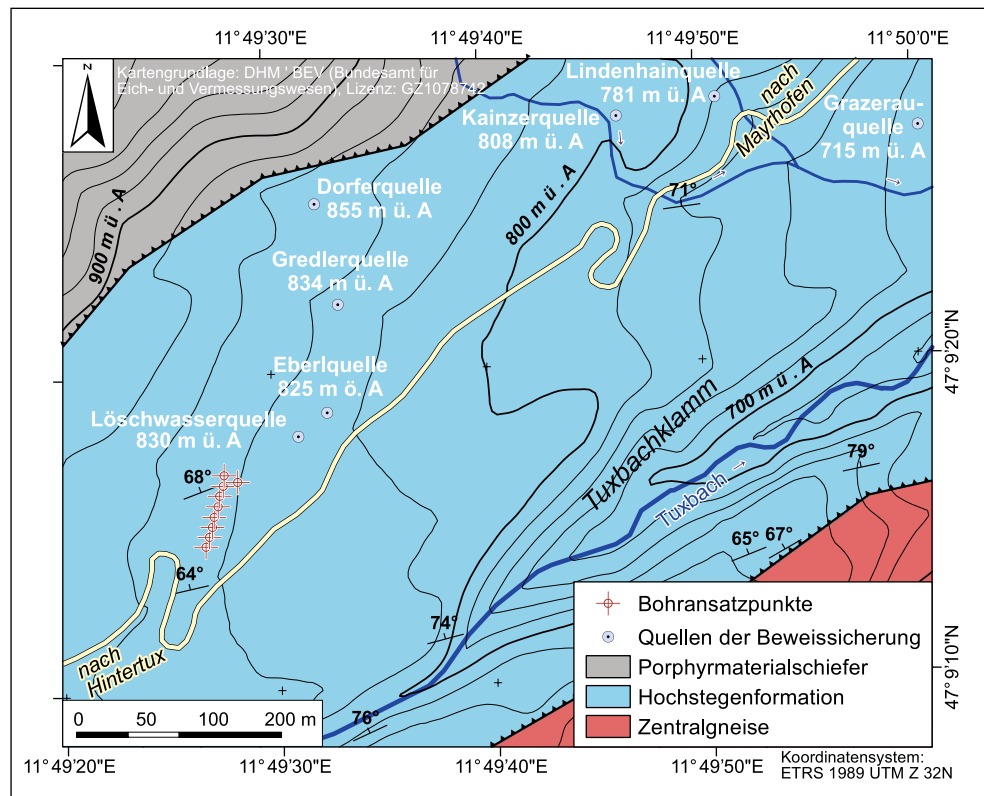
Der Kontakt Hochstegen-Formation-Ahorngneis ist lokal mylonitisch ausgeprägt und etwa 400 m südlich der Geo-

thermiebohrungen am Hotelrestaurant „Schöne Aussicht“ und am neuen Friedhof aufgeschlossen.

Die untersten Schichten der Hochstegen-Formation bestehen aus Quarziten, Quarzitschiefern und Kyanit-Graphit-Phylliten. Darauf folgen braune, sandige Calcitmarmore. Den Hauptteil dieser Formation bilden mehrere hundert Meter mächtige graue bis blaugraue, graphithaltige Kalk- und Dolomitmarmore.

Aufgrund ihrer lithologischen Zusammensetzung und tektonischen Beanspruchung ist die Hochstegen-Formation unterschiedlich stark geklüftet bzw. verkarstet. Gesteinslagen mit hohem Graphitgehalt sind stärker zerschert. An den Überschiebungen ist das Gestein brekziiert und oft mit Calcit verkittet. Die Foliation der Hochstegen-Formation ist in Aufschlüssen in unmittelbarer Umgebung der Bohrungen gut zu erkennen. Nach DIN EN ISO 14689-1 (2011) ist der Trennflächenabstand als sehr engständig bis engständig und der Klufflächenabstand als eng- bis mittelständig zu

**Abb. 2** Position der Erdwärmesonden und Quellen der Beweissicherung in Finkenberg



bezeichnen. Nach Prinz & Strauß (2006) ist der Zerlegungsgrad des Gebirges als stark bis sehr stark einzustufen.

Sowohl im Bohrklein als auch durch die geophysikalischen Bohrlochuntersuchungen wurden graue bis schwarze, graphithaltige, abschnittsweise Pyrit führende oder gut geschichtete Marmore nachgewiesen. In lokalen geologischen Karten (GBA 2005a, 2005b) ist in der Hochstegen-Formation ein eingefalteter Phyllitzug eingezeichnet, der in den Bohrungen allerdings nicht nachgewiesen werden konnte.

## Hydrogeologische Erkundung

In der Umgebung Finkenbergs, insbesondere im vermuteten Einzugsgebiet der Quellen der Beweissicherung, wurde zwei Jahre vor der ersten Bohrung mit der Untersuchung von Quell- und Bachwässern begonnen (Abb. 1). Auszüge der Ergebnisse der Vor-Ort- und Labormessungen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Dem Aquifer treten neben direkter Infiltration vor allem Grundwässer aus der nördlichen Talflanke (u. a. den höheren Serien der Wolfendorndecke und höheren Decken selbst) und aus der südlichen Talflanke (den Zentralgneisen des Tauernfensters) zu. Die hydrochemische Signatur der Quellen und Bäche im Ahornkern und der Hochstegen-Formation am Südhang des Tuxertales ist prinzipiell sehr

ähnlich (Abb. 3a, b, c). Die Mineralisation nimmt von topographisch höheren zu tieferen Lagen bzw. vom Ahornkern zur Hochstegen-Formation signifikant zu (Abb. 1 und 4).

Die Wässer aus dem Ahornkern treten schwach mineralisiert und carbonatuntersättigt in die Hochstegen-Formation über. Unter anderem auf der Grinbergalm existieren in diesem Bereich Schwindeln. Die karstmorphologischen Befunde, höhere Calcium- und Hydrogencarbonatkonzentrationen der Quellen in der Hochstegen-Formation (Abb. 3 und 4) sowie die Ergebnisse der geophysikalischen Bohrlochuntersuchungen (Sass et al. 2016) deuten darauf hin, dass die langsam voranschreitende Verkarstung des Grundwasserleiters der Hochstegen-Formation zumindest lokal bis in die heutige Zeit aktiv ist.

Die auffällig höchste Mineralisation im Arbeitsgebiet mit 875 mg/l wurde an der Quelle Sotlecken, deren Einzugsgebiet die Kaserer Serie einschließt, gemessen (Abb. 1). Die heterogene Lithologie innerhalb dieser Serie mit Phylliten, Serizitschiefern, Quarziten und Karbonaten ist dafür als Grund anzusehen. Der Chemismus der Wässer aus der Wustkogelserie ist dazu sehr ähnlich (subparallele Linien im Schoeller-Diagramm). Allerdings sind die Ionenkonzentrationen allesamt eine halbe bis ganze Größenordnung geringer. Die Wässer aus höheren penninischen Decken weisen ebenfalls eine relativ hohe Mineralisation, insbesondere hohe Sulfatgehalte, auf (Abb. 1 und 3). Die Probe des Tuxeggsbaches wurde den höheren penninischen



**Tab. 1** Hydrochemische und physikochemische Kennwerte der in der Vorerkundung untersuchten Quellen und Bäche. Das Redoxpotenzial ist auf die Standard-Wasserstoffelektrode bezogen. Lage und Farbcode der Quellen und Bäche in Abbildung 1

	Gamsberg	Grinbergbach (Oberlauf)	Grinbergbach (Unterlauf)	Zulauf Grinbergbach	Obere Gamshütten- wegquelle	Untere Gamshütten- wegquelle	Obere Lampner- quelle	Untere Lampner- quelle
Position	711.906	711.817	711.937	711.937	713.217	713.251	713.137	713.172
WGS 84 UTM Zone 32T	5223.836	5224.073	5224.884	5224.884	5225.118	5225.083	5225.252	5225.285
Höhe (m ü. A.)	1722	1575	1318	1318	1110	1105	1055	1049
Temperatur (°C)	8,5	8,9	10,7	10,7	6,8	7,6	9,4	9,6
pH-Wert (-)	7,21	7,68	7,71	7,58	8,24	7,80	8,04	7,96
EL bei 25 °C (µS/cm)	54	66	118	90	136	155	153	98
Redoxpotenzial (mV)	613	593			522	472	512	530
Mineralisation (mg/l)								
Li <sup>+</sup>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Na <sup>+</sup>	0,65	0,43	0,39	0,41	1,39	1,49	1,49	1,50
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,03	<0,01	0,04	0,04	0,06	0,03	0,03	0,04
K <sup>+</sup>	1,10	0,53	1,98	5,57	1,57	1,61	1,43	1,88
Mg <sup>2+</sup>	0,62	1,73	3,46	2,38	1,84	2,08	2,29	2,69
Ca <sup>2+</sup>	8,28	10,2	19,3	14,7	21,2	23,1	13,1	23,1
Sr <sup>2+</sup>	0,07	<0,01	<0,01	<0,01	0,20	0,20	0,12	0,13
F <sup>-</sup>	0,02	0,01	0,02	0,02	0,06	0,05	0,04	0,04
Cl <sup>-</sup>	0,14	0,42	0,84	3,34	0,41	0,30	0,35	5,32
Br <sup>-</sup>	0,17	0,23	0,32	0,26	0,24	0,34	0,27	0,60
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,86	1,27	1,11	1,07	1,37	1,29	1,44	4,32
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,29	1,32	0,98	1,20	3,99	4,25	3,94	2,27
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	27,1	37,8	78,0	56,1	73,2	79,3	52,4	76,8
Gesamtmineralisation	47,7	54,0	106,5	85,1	105,5	114,0	76,9	118,7

**Tab. 1** (Fortsetzung) Hydrochemische und physikochemische Kennwerte der in der Vorerkundung untersuchten Quellen und Bäche. Das Redoxpotenzial ist auf die Standard-Wasserstoffelektrode bezogen. Lage und Farbcode der Quellen und Bäche in Abbildung 1

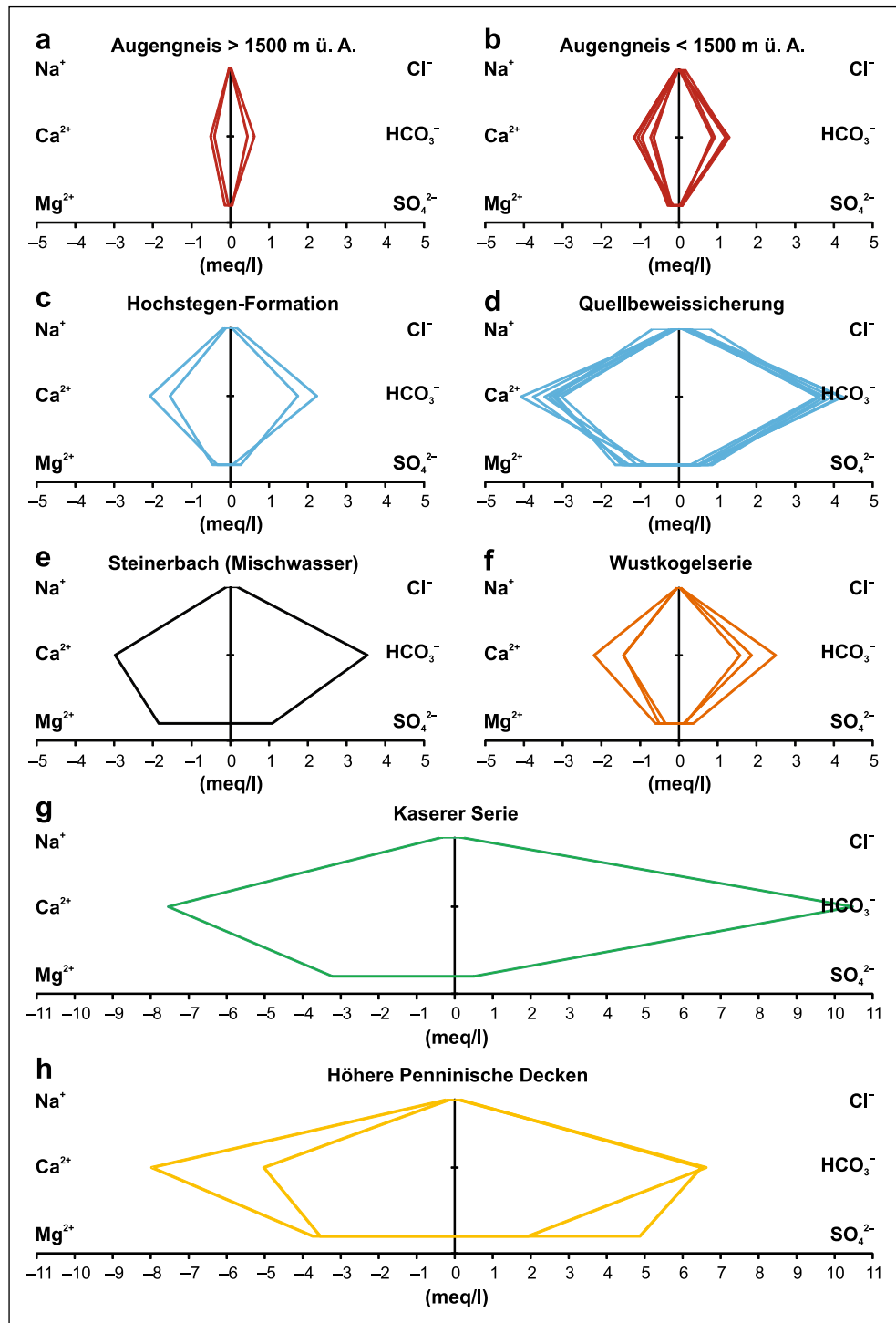
	Tuxbachquelle	Quelle in der Seiche	Steinerbach	Sotlecken	Elsegg	Freithofbach	Elsbach	Obere Stalleben	Tuxeggbach
Position	713.122	713.074	714.458	715.344	709.843	711.406	710.214	713.380	710.214
WGS 84 UTM Zone 32T	5225.543	5225.542	5226.495	5227.864	5225.674	5226.312	5225.904	5227.952	5225.904
Höhe (m ü. A.)	894	990	795	1168	1450	1419	1210	1825	1210
Temperatur (°C)	6,4	9,2	5,5	8,6	9,3	14,1	10,1	4,8	10,1
pH-Wert (-)	8,30	7,45	8,52	8,10	7,52	8,37	8,51	8,32	8,51
EL bei 25 °C (µS/cm)	186	262	437	422	168	200	282	330	282
Redoxpotenzial (mV)	433	558	399				398		
Mineralisation (mg/l)									
Li <sup>+</sup>	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,02
Na <sup>+</sup>	2,37	3,66	2,12	7,38	0,84	0,71	0,50	1,86	2,56
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,03	0,02	0,07	0,44	0,04	0,02	0,05	0,08	0,29
K <sup>+</sup>	0,79	2,13	1,29	2,88	0,43	1,30	3,99	1,58	3,26
Mg <sup>2+</sup>	5,54	4,11	22,5	39,2	4,21	6,18	7,35	43,0	45,4
Ca <sup>2+</sup>	31,2	41,6	59,6	151,1	28,7	28,6	43,9	100,6	159,8
Sr <sup>2+</sup>	0,18	<0,01		0,33	0,18	0,09	0,28	1,58	2,23
F <sup>-</sup>	0,28	0,05	0,11	0,11	0,01	0,05	0,02	0,06	0,24
Cl <sup>-</sup>	1,00	5,15	5,96	4,53	0,22	1,16	0,39	1,13	2,31
Br <sup>-</sup>	1,02	0,58	1,33	2,75	0,42	0,45	0,65	1,05	1,56
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,41	4,48	4,58	2,31	0,35	1,00	0,54	6,69	0,91
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	12,9	2,64	51,9	24,3	7,53	5,72	17,9	93,1	234,1
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	106,3	136,2	215,8	403,6	96,3	144,6	152,4	403,6	396,3
Gesamtmineralisation	163,0	200,5	365,3	654,4	139,3	160,3	255,2	654,4	850,3

Decken zugeordnet, weil sich das Einzugsgebiet des Baches größtenteils darin befindet. Die Proben aus der Kaserer Serie und den höheren penninischen Decken fallen durch erhöhte Magnesiumgehalte auf (Abb. 3). Der Steinerbach repräsentiert einen typischen Mischwasserchemismus aus Komponenten der durchflossenen Deckeneinheiten.

### Quellbeweissicherung

Das hier beschriebene Quellbeweissicherungsprogramm wurde aufgrund der wissenschaftlichen Anforderungen des Vorhabens erheblich aufwändiger durchgeführt als dies durch die wasserwirtschaftlichen Erfordernisse im Sinne des Mineral- und Rohstoffgesetzes (MinroG 1999) nötig gewesen wäre.

**Abb. 3** Nach Einzugsgebieten in bestimmten strukturgeologischen Einheiten gegliederte Stiff-Diagramme der Wässer aus Tabelle 1 und 2. Abgesehen vom Stiff-Diagramm des Steinerbaches sind die Farben identisch mit der Legende in Abbildung 1. Position von a) bis h) in Abbildung 1

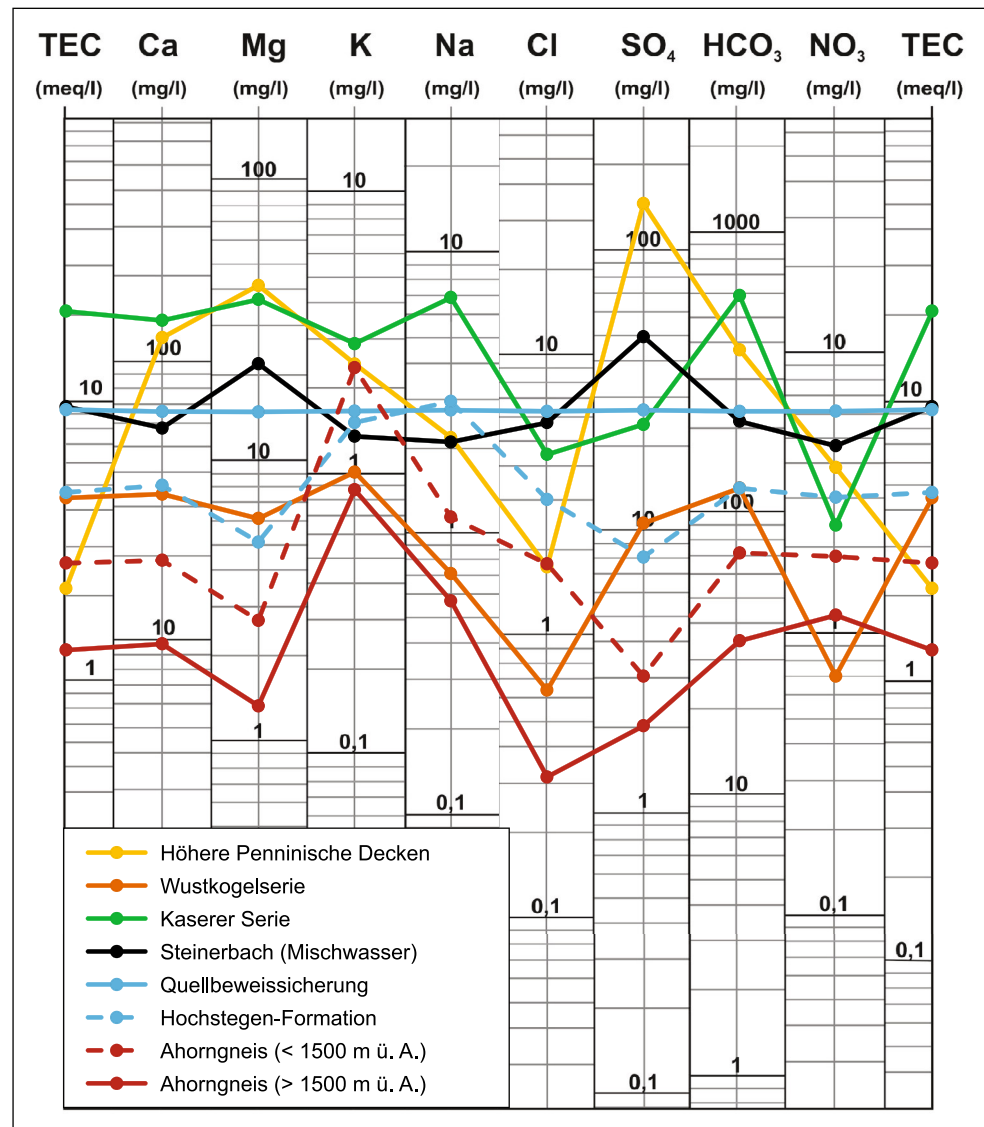




**Tab. 2** Ergebnisse der hydrochemischen und physikochemischen Quellbeweissicherung. Für jede Quelle sind Mittelwerte, Minima und Maxima der Messungen zwischen Januar und August 2013 aufgeführt. Die minimale und maximale Schüttung der Löschwasserquelle fehlt, da aufgrund der Fassung insgesamt zwei Schüttungsmessungen vorgenommen wurden. Das Redoxpotenzial ist auf die Standard-Wasserstoffelektrode bezogen. Farbcode aus Abbildung 1

	Löschwasserquelle		Eberlquelle		Dorferquelle		Gredlerquelle		Kainzerquelle		Lindenheimquelle		Grazerquelle									
Position	714,167	5226,261	714,191	5226,258	714,202	5226,492	714,202	5226,393	714,468	5226,586	714,577	5226,619	714,762	5226,569								
Höhe (m ü.A.)	830	830	825	855	834	834	834	834	808	808	781	781	715	715								
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max								
Temperatur (°C)	10,2	8,2	13,1	10,3	8,8	14,0	9,0	8,4	10,7	9,6	8,8	11,2	8,6	7,6	10,7	8,7	8,7	6,3	14,1	9,0	8,0	10,2
pH-Wert (-)	7,64	7,36	7,90	7,69	7,48	7,88	7,76	7,40	7,98	7,50	7,18	7,77	7,59	7,03	7,85	7,76	7,76	7,39	8,08	7,52	7,13	7,70
EL bei 25 °C (µS/cm)	489	477	503	454	430	479	405	392	411	426	423	437	448	440	458	468	468	408	520	518	460	549
Redoxpotenzial (mV)	421	386	495	412	384	498	416	376	540	420	382	533	415	374	483	407	371	485	421	381	536	
Trübung (FNU)	9,75	0,16	103	0,46	0,15	1,68	0,37	0,04	1,95	0,30	0,05	0,89	0,28	0,02	0,59	0,59	0,17	2,61	0,31	0,09	1,02	
Schüttung (l/s)	0,48	-	-	0,19	0,10	0,52	6,93	3,87	15,9	0,81	0,37	1,96	0,88	0,59	2,31	0,019	0	0,068	0,70	0,38	1,18	
<i>Mineralisation (mg/l)</i>																						
Li <sup>+</sup>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Na <sup>+</sup>	4,70	0,18	9,61	2,92	<0,01	4,82	2,95	<0,01	4,63	3,61	<0,01	4,85	1,21	<0,01	3,34	1,39	0,38	3,02	15,4	10,3	18,4	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,01	<0,01	0,08	0,01	<0,01	0,11	0,02	<0,01	0,18	0,04	<0,01	0,48	<0,01	<0,01	0,02	0,02	<0,01	0,12	0,01	<0,01	0,04	
K <sup>+</sup>	2,04	1,60	2,93	2,09	0,99	9,75	1,55	1,17	1,89	1,25	0,81	1,50	1,54	1,05	2,24	1,57	1,14	2,21	1,23	0,84	1,62	
Mg <sup>2+</sup>	15,6	14,3	16,7	17,0	15,6	18,3	13,2	12,8	13,8	10,4	9,29	11,6	19,9	18,8	21,1	9,83	8,26	12,3	17,8	16,8	18,9	
Ca <sup>2+</sup>	75,4	70,3	83,0	66,9	63,9	71,3	60,5	58,8	63,2	69,5	66,9	72,7	63,2	60,7	70,8	81,7	68,6	97,3	64,7	59,7	67,8	
Sr <sup>2+</sup>	0,03	<0,01	0,11	0,01	<0,01	0,11	0,01	<0,01	0,10	0,03	<0,01	0,13	0,38	0,27	0,49	0,04	<0,01	0,15	0,23	0,15	0,33	
F <sup>-</sup>	0,30	0,23	0,37	0,40	0,25	0,52	0,18	0,10	0,21	0,20	0,13	0,29	0,14	0,08	0,16	0,14	0,09	0,16	0,18	0,11	0,21	
Cl <sup>-</sup>	9,80	6,71	16,1	8,12	4,75	27,5	7,12	5,29	8,52	8,70	5,67	10,6	2,96	2,19	3,82	2,71	1,51	7,47	27,8	15,5	36,9	
Br <sup>-</sup>	2,61	<0,01	10,8	2,13	<0,01	7,10	1,80	<0,01	9,46	2,36	<0,01	10,9	1,24	<0,01	5,53	1,91	<0,01	8,09	1,34	<0,01	7,28	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7,22	<0,01	13,4	6,11	<0,01	8,97	8,01	<0,01	10,9	5,83	<0,01	8,97	5,02	<0,01	7,07	5,61	<0,01	8,73	5,45	<0,01	8,11	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	26,8	21,0	36,8	26,3	22,0	31,9	13,8	10,2	17,7	23,0	13,4	33,7	41,0	33,1	52,9	25,5	17,4	43,6	36,3	27,7	45,8	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	255,1	242,0	268,3	241,1	195,1	280,0	219,2	200,0	226,8	220,5	200,0	234,1	229,7	207,3	251,2	258,1	220,7	290,2	221,3	190,2	239,0	
Gesamtmineralisation	399,9	387,1	411,9	373,7	351,1	413,8	328,8	308,5	334,8	345,7	319,5	359,9	366,4	340,9	384,1	388,8	351,9	433,9	392,0	352,8	421,9	

**Abb. 4** Modifiziertes Schoeller-Diagramm. Die Achsen der Ionenkonzentrationen wurden so verschoben, dass der Graph der Quellen der Beweissicherung eine Gerade bildet. Dargestellt sind die Mittelwerte der Gruppen aus Abbildung 3, die Farben sind identisch mit der Legende in Abbildung 1. *TEC* Total equivalent concentration, gesamt Äquivalentkonzentration



Es wurden sieben Quellen, die sich entweder in der Nähe oder im Abstrom der Erdwärmesondenbohrungen befinden, von März 2012 bis August 2013 überwacht (Abb. 2; Tab. 2).

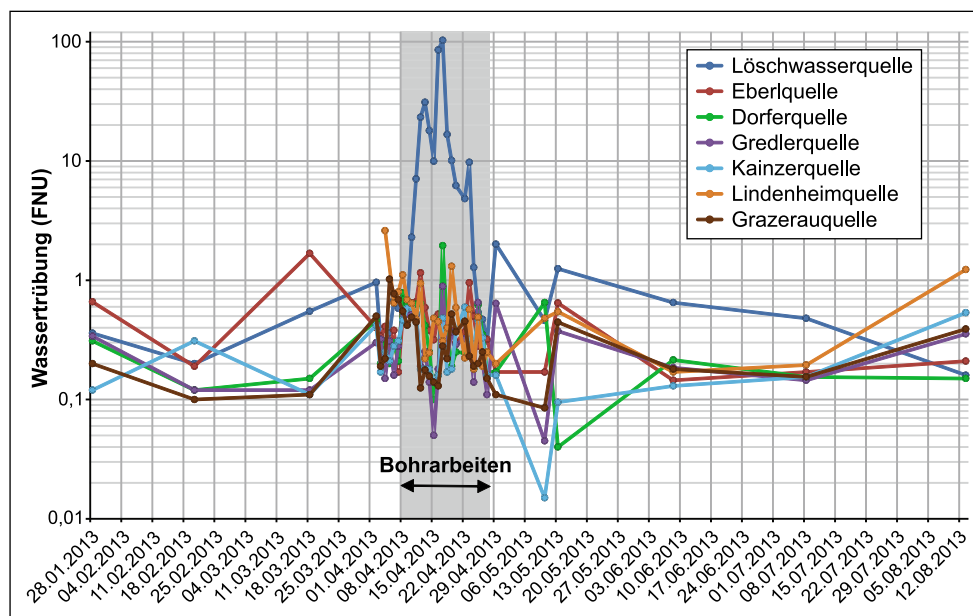
Bei der Dorferquelle, Löschwasserquelle, Eberlquelle, Grazerauquelle, Kainzerquelle und Gredlerquelle handelt es sich um perennierende Quellen, die Lindenheimquelle ist permittierend. Die höchsten Schüttungsraten wurden an der Dorferquelle, etwa 350 m NE der Geothermiebohrungen, ermittelt und schwankten 2012/2013 zwischen 4,2 und 9,7 l/s. Das Schüttungsverhalten dieser Quelle weist darauf hin, dass die prognostizierte Verkarstung engräumig (Karsthohlräume im cm bis dm-Bereich (Sass et al. 2016)) aber flächendeckend vorhanden ist. Das hydraulische Verhalten ist dem von höherdurchlässigen Poren-Kluftgrundwasserleitern daher ähnlich. Bei Niederschlägen ist bereits nach wenigen Stunden ein Anstieg der Quellschüttungen festzustellen, während sich die Schüttung nach längeren Trockenperioden verringert. Je nachdem, ob der Nieder-

schlag wärmer oder kälter ist als die Quelltemperatur wird diese messbar erhöht oder erniedrigt. Das Wetter übt also einen wesentlichen Einfluss auf Quellwassertemperatur und Schüttung aus.

Das Redoxpotenzial aller überwachten Quellen war von Ende März bis Anfang Mai etwa 100 mV niedriger als in den Monaten davor und danach. Diese Beobachtung lässt sich gut mit der Periode der Schneeschmelze im Jahr 2013 korrelieren.

Bei den Quellwässern handelt es sich um Calcium-Hydrogencarbonat-Wässer. Die größte hydrochemische Ähnlichkeit besteht zum Steinerbach und zu den anderen Quellen in der Hochstegen-Formation (Abb. 3 und 4). Aus den hydrochemischen Beobachtungen ergibt sich die hydrogeologische Interpretationsmöglichkeit, dass sich dieses Quellwasser aus zwei Komponenten zusammensetzt: Ein Teil des Einzugsgebietes stellen die tektonisch aufgelockerten, höheren Decken im Penkengebiet dar. Das

**Abb. 5** Trübung der überwachten Quellen vor, während und nach den Bohrarbeiten



zum Teil übersteilte und von Massenbewegungen gekennzeichnete Gelände zwischen Freithofbach und Steinerbach (Abb. 1) ist quasi frei von Oberflächenabflüssen. Die andere Komponente ist das Talgrundwasser des Tuxertales, welches von Westen nach Osten überwiegend im Karst der Hochstegen-Formation den Quellen zufließt.

An der Lindenheimquelle, etwa 750 m NE der Bohrungen, sind Quelltuffe vorhanden, die auf  $\text{CO}_2$ -Entgasung und Kalkfällung zurückzuführen sind. Desweiteren sind an allen Quellen der Beweissicherung bemerkenswert hohe Bromidkonzentrationen (Maxima von 5,53 bis 10,9 mg/l) festgestellt worden (Tab. 2). Bei der Erkundung des Brenner-Basistunnels sind im Hangenden der Hochstegen-Formation tektonisch beanspruchte Evaporite (u. a. Anhydrit) nachgewiesen worden (Brandner et al. 2008). Ein Vorkommen einzelner Evaporitlagen in Finkenbergr könnte die hohen Bromidkonzentrationen verursachen.

Ein direkter anthropogener Einfluss auf die Hydrochemie ist bei der unterhalb der Landstraße Mayrhofen-Hintertux gelegenen Grazerauquelle nachweisbar (Abb. 2). Im Vergleich zu den anderen Quellen in Finkenbergr weist die Grazerauquelle doppelt bis dreifach erhöhte Natrium- und Chloridkonzentrationen auf. Wobei die größten Unterschiede im Frühjahr beobachtet worden sind. Diese Anomalie wird mit großer Wahrscheinlichkeit durch das Ausbringen von Streusalz verursacht.

Eine Beeinflussung der Eigenschaften des Quellwassers während und nach den Bohrarbeiten wurde mit Ausnahme der Trübung nicht festgestellt. Bergfrisches, klares Quellwasser weist lokal eine Trübung mit typischen Werten von 0,1 bis etwa 0,8 FNU auf. Gewöhnlich weisen der Tuxbach und seine Zuflüsse Trübungen zwischen 1 und 75 FNU auf. Bei Starkregenereignissen oder der Schneeschmelze

und damit einhergehendem Eintrag größerer Partikel und Sedimente in das Bachbett sind Trübungen in den gleichen Bächen von 100 bis 785 FNU festgestellt worden. Dagegen erreicht das rückfließende Bohrwasser (gebohrt wurde mit dem pneumatischen Imloch-Hammerverfahren) im beladenen Zustand Trübungswerte größer als 1000 FNU.

Einzig für die Löschwasserquelle, die sich am nächsten (ca. 120 m) an den Bohransatzpunkten befindet, konnte durch erhöhte Trübungswerte von bis zu 103 FNU ein hydraulischer Kontakt mit der Bohrspülung nachgewiesen werden (Abb. 5). Das Maximum dieser temporären Beeinflussung fällt in den zeitlichen Höhepunkt der Bohrarbeiten. Nach Verfüllung der Bohrlöcher erreicht die Trübung der Löschwasserquellen wieder das Niveau von vor Beginn der Bauarbeiten. Die weniger als 50 m von der Löschwasserquelle entfernte Eberlquelle hingegen wies während der gesamten Bohrphase keine Erhöhung der Trübung über das natürliche Maß hinaus auf. Somit scheinen Verkarstung und Grundwasserstrom innerhalb der Hochstegen-Formation kleinräumig sehr variabel zu sein bzw. unterscheiden sich die Einzugsgebiete dieser benachbarten Quellen aufgrund der Verkarstung deutlich. Dieses ist auch deshalb bemerkenswert, da die Löschwasserquelle und die Eberlquelle im Streichen der Hauptstörungsrichtungen liegen und somit eigentlich eine strukturelle Verbindung zu erwarten ist.

## Fazit

Durch die Vorerkundung und Quellbeweissicherung war es möglich, die natürliche Variabilität des Karstsystems der Hochstegen-Formation abzuschätzen und eine hydrogeologische Modellvorstellung des Arbeitsgebietes zu

entwickeln. Dies bildete die Grundlage, um in diesem hydrogeologisch vulnerablen System ein Geothermieprojekt umzusetzen. Durch die Quellbeweissicherung konnte ferner belegt werden, dass es zu keiner nachhaltigen, nachteiligen Auswirkung auf das Grundwasservorkommen kam.

**Danksagung** Wir bedanken uns bei Herrn Josef Stock, Sporthotel Stock GmbH, für die finanzielle und vielfältige praktische Unterstützung des Forschungsvorhabens. Weiterhin bedanken wir uns bei der Freiwilligen Feuerwehr Finkenberg, der Wasserrettung Tirol, der Gemeinde Finkenberg, der Bezirkshauptmannschaft Tirol und der Landesregierung Tirol und ihren jeweiligen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern für unzählige kleinere und größere Hilfestellungen. Das Vorhaben wird zu Teilen gefördert durch das NaturPur-Institut und den DAAD. Kollegiale Unterstützung erfuhren wir von Prof. Dr. Christoph Spötl, Universität Innsbruck, und em. Prof. Dr. Helfried Mostler.

## Literatur

- Brandner, R., Reiter, F., Töchterle, A.: Überblick zu den Ergebnissen der geologischen Vorerkundung für den Brenner-Basistunnel. *Geo. Alp.* **5**, 165–174 (2008)
- Cliff, R.A., Spötl, C., Mangini, A.: U–Pb dating of speleothems from Spannagel Cave, Austrian Alps: a high resolution comparison with U–series ages. *Quat. Geochronol.* **5** (4), 452–458 (2010)
- DIN EN ISO 14689-1: Geotechnische Erkundung und Untersuchung – Benennung, Beschreibung und Klassifizierung von Fels – Teil 1: Benennung und Beschreibung, S 26. Beuth, Berlin (2011)
- Frisch, W.: Zur Geologie des Gebietes zwischen Tuxbach und Tuxer Hauptkamm bei Lanersbach, Zillertal, Tirol. *Mitt. Ges. Geol. Bergbaustud.* **18**, 287–336 (1968)
- Frisch, W.: Tectonic progradation and plate tectonic evolution of the Alps. *Tectonophysics* **60**, 121–139 (1979)
- Geologische Bundesanstalt (GBA) (Hrsg.): Geofast 1:50.000, Blatt 149–Lanersbach. Ausgabe 2011/09 (2005a)
- Geologische Bundesanstalt (GBA) (Hrsg.): Geofast 1:50.000, Blatt 150–Mayrhofen. Ausgabe 2011/09 (2005b)
- Kiefling, W., Zeiss, A.: New Palaeontological Data from the Hochstegen Marble (Tauern Window, Eastern Austria). *Geol. Paläont. Mitt. Innsbruck.* **18**, 187–202 (1992)
- Kurz, W., Neubauer, F., Genser, J., Dachs, E.: Alpine geodynamic evolution of passive and active continental margin sequences in the Tauern Window (eastern Alps, Austria, Italy): a review. *Geol. Rundsch* **87**, 225–242 (1998)
- MinroG: Bundesgesetz über mineralische Rohstoffe (Mineralrohstoffgesetz – MinroG), Bundesgesetzblatt I Nr. 38/1999. (1999)
- Prinz, H., Strauß, R.: Abriss der Ingenieurgeologie, S 671. Elsevier, München (2006)
- Sass, I., Heldmann, C., Lehr, C.: Erschließung eines Marmorkarstvorkommens als mitteltiefer Erdwärmespeicherung, Tuxertal, Tirol. *Grundwasser* (2016). (in review)
- Schmid, S.M., Scharf, A., Handy, M.R., Rosenberg, C.L.: The Tauern Window (Eastern Alps, Austria): a new tectonic map, with cross-sections and a tectonometamorphic synthesis. *Swiss J. Geosci.* **106**, 1–32 (2013)
- Selverstone, J.: Petrologic constraints on imbrication, metamorphism and uplift in the Tauern Window, Eastern Alps. *Tectonics* **4**, 687–704 (1985)
- Spötl, C.: Höhlen im Gebiet des Höllensteins. *Höhlenkundliche Mitteilungen des Landesvereins für Höhlenkunde in Tirol* **67**, 7–16 (2009)
- Spötl, C., Mangini, A.: Paleohydrology of a high-elevation glacier-influenced karst system in the Central Alps (Austria). *Austrian J. Earth. Sci.* **103** (2), 92–105 (2010)
- Spötl, C., Offenbecher K.-H., Boch, R., Meyer, M., Mangini, A., Kramers, J., Pavuza, R.: Tropfsteinforschung in österreichischen Höhlen – ein Überblick. *Jahrb. Geol. Bundesanst.* **147**, 117–167 (2007)
- Veselá, P., Lammerer, B.: The Pfitsch-Mörchner Basin, an example of the post-Variscan sedimentary evolution in the Tauern Window. *Swiss J. Geosci.* **101** (Suppl 1), 73–88 (2008)



---

---

## **Anhang E – Geothermal drilling in an Alpine karst aquifer and its impact on downstream springs – A case study from Finkenberg, Tyrol, Austria**

---

In Veröffentlichung als:

Schäffer R, Heldmann C-D, Scheuven D & Sass, I (2018, accepted): Supervision of the impact of geothermal drillings on karst springs with hydrochemical methods. *Acta Carsologica*.

---

1 **Geothermal drilling in an Alpine karst aquifer and its impact on**  
2 **downstream springs – A case study from Finkenberg, Tyrol, Austria**

3

4

5 Rafael Schäffer<sup>1\*</sup>, Ingo Sass<sup>1,2</sup>, Claus-Dieter Heldmann<sup>1</sup>, Dirk Scheuven<sup>3</sup>

6

7 <sup>1</sup>Institute of Applied Geosciences, Chair of Geothermal Science and Technology

8 Technische Universität Darmstadt

9 Schnittspahnstrasse 9

10 64287 Darmstadt

11 Germany

12

13 <sup>2</sup>Darmstadt Graduate School of Excellence Energy Science and Engineering

14 Technische Universität Darmstadt

15 Jovanka-Bontschits-Strasse 2

16 64287 Darmstadt

17 Germany

18

19 <sup>3</sup>Institute of Applied Geosciences, Chair of Environmental Mineralogy

20 Technische Universität Darmstadt

21 Schnittspahnstrasse 9

22 64287 Darmstadt

23 Germany

24

25 \*corresponding author

26

27 E-mails:

28 [schaeffer@geo.tu-darmstadt.de](mailto:schaeffer@geo.tu-darmstadt.de)

29 [sass@geo.tu-darmstadt.de](mailto:sass@geo.tu-darmstadt.de)

30 [heldmann@geo.tu-darmstadt.de](mailto:heldmann@geo.tu-darmstadt.de)

31 [dscheuven@geo.tu-darmstadt.de](mailto:dscheuven@geo.tu-darmstadt.de)

32

33

34

35 **Abstract**

36 A borehole heat exchanger array was installed in an Alpine karst aquifer for the first time in  
37 Europe. It is composed of nine 400 m deep boreholes in the dolomitic marble of the  
38 Hochstegen Formation. New approaches were developed for this unprecedented application  
39 and potential risks were checked throughout the sinking of the initial exploratory wellbore. As  
40 Finkenberg is located in a tourist area, drilling operations had to be executed within only a  
41 few weeks. Several springs downstream from the drilling site are sources of drinking water  
42 and tap water supply. Given that the degree and distribution of the Hochstegen Formation  
43 karstification was unknown, a spring monitoring program was mandatory in order to obtain  
44 drilling permission from public authorities. A practicable and affordable spring monitoring  
45 program including several physical and chemical parameters was developed and  
46 implemented to document the potential impact of the drilling activities on the spring water. A  
47 temporary and locally limited impact of the drilling works on groundwater quality was  
48 detected by turbidity measurements. This paper reports the implementation of geothermal  
49 drilling in a karst aquifer with a focus on karstification as well as planning, implementation  
50 and the results of the spring monitoring program. Such a program can be recommended for  
51 comparable projects or questions, adapting the characteristic parameters to be collected and  
52 the measurement intervals in consultation with the relevant authorities. It might also increase  
53 the chances of gaining approval for geothermal projects in karst and could enhance public  
54 acceptance.

55

56 **Keywords**

57 Pneumatic down hole hammer drilling,

58 Borehole heat exchanger,

59 Groundwater monitoring,

60 Turbidity,

61 Hochstegen Formation



## 62 INTRODUCTION

63 In Europe, shallow geothermal drillings in karst aquifers are not permitted in many cases or  
64 are only allowed with a high number of constraints (Butscher *et al.* 2011). In permission  
65 procedures, groundwater protection is frequently prioritised over renewable energy  
66 development and thereby also over climate protection. One important reason for this is a lack  
67 of experience and knowledge of the influence of geothermal drilling on karst aquifers. Other  
68 reasons are the risk of groundwater pollution, a change in groundwater properties or a  
69 reduction of groundwater resources (Milenic & Vranjes 2014).

70 Due to their heterogeneity, karstified rocks can exhibit very different hydrogeological  
71 properties. The research and exploration of these formations is still challenging (Bakalowicz  
72 2005; Goldscheider & Ravbar 2010; Stevanović & Milanović 2015). Comparatively high flow  
73 velocities and flow rates are the main reasons for the vulnerability of karst aquifers.  
74 Therefore, careful exploration is necessary before operations into the underground are  
75 begun. Conflicts of use are well known, for example between drinking water supply and  
76 geothermal energy utilization (Goldscheider *et al.* 2010).

77 For the first time a medium depth borehole heat exchanger (BHE) was installed in such a  
78 hydrologically sensitive and highly permeable karst aquifer in the Alps. Initially, an exploratory  
79 wellbore was drilled to a total vertical depth (TVD) of approximately 400 m to reduce the  
80 uncertainties. Well logs are given in Lehr and Sass (2014), and Sass *et al.* (2016a). The aim  
81 was to equip the exploratory wellbore with a BHE and additionally install eight 400 m deep  
82 drillings, featuring a total capacity of 1 GWh/a heat extraction and 400 MWh/a cooling (Sass  
83 *et al.* 2016a).

84 As Finkenberg is located in a tourist area, a very short construction period was permitted by  
85 the government. Hence, the drilling works had to be executed within three weeks in the low  
86 season to avoid inconveniences for the tourists. Therefore a fast drilling technique was  
87 preferred and two parallel working rigs were utilized. Pneumatic down hole hammer drilling

88 was chosen due to the expected hard carbonate rocks. Although usually used in hard  
89 crystalline or consolidated rocks for shallow drilling, the limit of this drilling method is  
90 governed by the compressor air pressure (typically 2–2.4 MPa) and usually ends with a  
91 240 m water column (Misstear *et al.* 2006). Here a drilling target depth of 400 m was reached  
92 with a higher pressure, marking the most recent limit of achievable drilling depth.

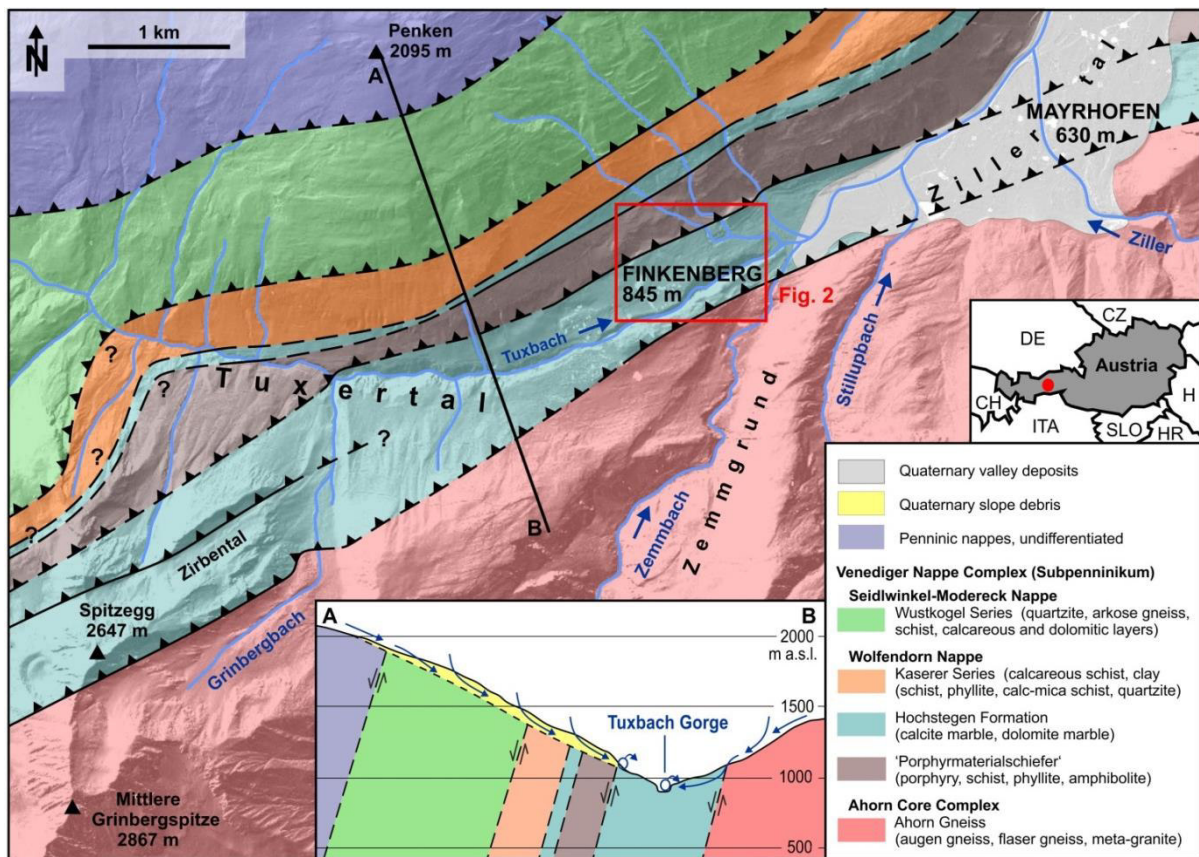
93 Several natural springs are located downstream from the borehole heat exchanger field. The  
94 farthest investigated spring is located in a horizontal distance of 750 m from the BHE field.  
95 The springs are used for different purposes. A monitoring program was implemented to  
96 determine effects of the geothermal drillings on spring water quality and quantity. Physical  
97 and chemical parameters were measured in defined intervals before, during and after drilling  
98 and the completion of the works.

99 **GEOLOGICAL OVERVIEW**

100

101 **TOPOGRAPHY**

102 The project area is located at Finkenberg within the Tuxertal (Tux Valley), a glacial trough  
103 (Wirsig *et al.* 2016), in the federal state of Tyrol, Austria. To the east, the valley floor declines  
104 rapidly from 1,060 m to 660 m a.s.l. and ends in the Zillertal (Fig. 1). The Tuxbach (Tux  
105 Creek) has used this topographic gradient to cut an impressive deep gorge, 4 km long and  
106 up to 60 m, into the valley floor. Here, the valley is framed in the north by the Penken  
107 massive (peak altitude of 2,095 m a.s.l.) and to the south by the Grinbergspitze (2,867 m  
108 a.s.l.).



109

110 *Fig. 1: Schematic and simplified geological map of the project area, modified after Rauch*  
111 *and Neuner (1993) as well as Geologische Bundesanstalt (2005). Only major nappe thrusts*  
112 *are shown. The conceptual profile illustrates the drainage of the lower Tuxertal. Relief*  
113 *shading was taken from Land Tirol (2017).*

## 114 GEOLOGY

115 The study area around Finkenberg is located at the north-western margin of the Tauern  
116 Window, an exhumed nappe stack formed during the Alpine orogeny (Frisch 1979; Schmid *et*  
117 *al.* 2013). The recent exposure of the Tauern Window is the result of south-directed  
118 subduction of oceanic crust (Piemont-Liguria and Valais Ocean respectively; e.g. Schmid *et*  
119 *al.* 2013), subsequent collision of the southern European continental margin and the  
120 Austroalpine units of the Adriatic margin during the Oligocene, and final doming and  
121 exhumation associated with lateral extrusion during the Miocene. The collision stage formed  
122 an impressive nappe stack including a duplex structure in the core of the Tauern Window  
123 (Venediger Duplex). The Venediger Duplex comprises several nappe units consisting of  
124 Variscan orthogneisses and their host rocks and post-Variscan cover sequences. Miocene  
125 doming caused large-scale folding and the formation of two antiformal structures (sub-  
126 domes) in the western part of the Tauern Window. The northern limb of the northern antiform  
127 dips steeply to the north and is exposed in the Finkenberg area (Frisch 1968; Kurz *et al.*  
128 1998).

129 In the study area (Fig. 1), the northern limb is represented by several nappes (from S to N:  
130 Ahorn Nappe, Wolfendorn Nappe, Seidlwinkl-Modereck Nappe, Glockner Nappe and Matriei  
131 Zone, Innsbruck Quartz Phyllite Nappe). The Ahorn Nappe consists of variably deformed  
132 orthogneisses (mainly augen gneiss) with an emplacement age of  $335 \pm 1.5$  Ma (U-Pb  
133 zircon, Veselá *et al.* 2011). In the hanging wall of the orthogneisses the Jurassic Hochstegen  
134 Formation is exposed. According to different authors, the contact between both units was  
135 described as autochthonous, parautochthonous, or allochthonous (Frisch 1968; Thiele 1976;  
136 Frisch 1980). From base to top, the Hochstegen Formation comprises thin layers of quartzite,  
137 phyllite, and brownish marble, followed by a unchanging series of greyish-blue banded  
138 calcitic and dolomitic marbles. Micro-paleontological investigations of an outcrop in  
139 Finkenberg revealed an Upper Jurassic (Tithonian) age for the exposed marble (Kießling  
140 1992; Kießling & Zeiss 1992).

141 In the hanging wall of the banded marble, a nappe contact separates the Hochstegen  
142 Formation from the Wolfendorn Nappe, the latter consisting, from base to top, of the  
143 Porphyrmaterialschiefer (Permo-Triassic volcano-sedimentary sequence) (Beil-Gregorczyk  
144 1988), a thin marble layer of the Hochstegen Formation, and calcite phyllites of the Kaserer  
145 Series (Thiele 1976) (probably Cretaceous). Further to the north and in a hanging wall  
146 position to the Wolfendorn Nappe, the Seidlwinkl-Modereck Nappe is exposed. The  
147 Seidlwinkl-Modereck Nappe comprises Permo-Triassic arkosic gneisses of the Wustkogel  
148 Series, flanked to the north and south by Triassic marbles.

149 To the north the nappe stack continues with calcite phyllites and quartzite of the oceanic  
150 Glockner Nappe and Matri Zone (Upper Jurassic and/or Lower Cretaceous), and finally  
151 quartz phyllites of the Austroalpine Innsbrucker Quartz Phyllite Nappe (Paleozoic) in the  
152 uppermost position of the catchment area around Finkenberg.

153 At the northern margin of the Tauern Window, Miocene doming and exhumation of the nappe  
154 pile is associated with large-scale, steeply dipping mainly ductile sinistral shear zones. In the  
155 project area, the northernmost of these shear zones, the Ahorn Shear Zone, affects the rocks  
156 of the Wolfendorn Nappe as well as the units in the foot and hanging wall, respectively  
157 (Rosenberg & Schneider 2008).

158

## 159 **HYDROGEOLOGY**

160 The lowest part of the Tuxertal is drained by the Tuxbach Gorge. Here the Hochstegen  
161 Formation strikes (60° ENE) parallel to the valley and dips approximately 70° NNW (Fig. 1).  
162 The underlying Ahorn Gneiss and the Porphyrmaterialschiefer in the hanging wall are  
163 effective aquicludes. The hydrogeological situation is different on both sides of the valley.

164 On the northern slope, low-grade metamorphic nappes are exposed. They are mainly  
165 composed of calcareous schist, schist, arkose gneiss, quartzite, calcareous phyllite and  
166 phyllite. These nappes are covered by post- and periglacial mass movements (Rauch &

167 Neuner 1993). Depending on the original material, the hydrogeological properties are  
168 different within the mass movement. In all cases, a spatially and temporally variable and  
169 continuous interflow drains the northern slope (Rauch & Neuner 1993). Calcareous debris  
170 causes lime-saturation of the water. Therefore, the groundwater has low karstification  
171 potential when the Hochstegen marble is reached.

172 On the southern slope, low mineralized waters originating from the Ahorn Gneiss infiltrate the  
173 Hochstegen Formation (Sass *et al.* 2016b). The water is lime-unsaturated and cold.  
174 Consequently it possesses high karstification potential. Several karst phenomena are  
175 observable in the area, for example cavities below Spitzegg and in the Zirbental (a dry  
176 valley), ponors at the Grinbergbach, and karst springs and small caves within the Tuxbach  
177 Gorge (Fig. 1).

178 There are two recently gauged and officially catalogued caves in the lower Tuxertal (Spötl &  
179 Schiffmann 2014). In the middle and upper part of the valley, however, almost 40 caves are  
180 known to be in the surroundings of the Höllenstein (Spötl 2009), 9 km southwest of  
181 Finkenberg, and in the region of the Olperer (Christian & Spötl 2010; Cliff *et al.* 2010; Spötl &  
182 Mangini 2010), about 15 km southwest of Finkenberg. The retreat of glaciers enabled the  
183 discovery of several caves in the recent past (Stummer & Plan 2002; Spötl 2009).

184 In summary, at Finkenberg a high level of karstification is expected at the southern slope of  
185 the Tuxertal where the Hochstegen Formation acts as a karst aquifer. A low level of  
186 karstification is expected at the northern slope of the valley where the Hochstegen Formation  
187 is probably better described as a fissure aquifer (cf. profile in Fig. 1). In fact, the exploratory  
188 wellbore confirms that the marble of the Hochstegen Formation is karstified quite  
189 heterogeneously: either no or low karstification was found from the surface to a depth of  
190 180 m, moderate karstification from 180 to 310 m depth, followed by zones of high  
191 karstification from 310 to 400 m depth (Lehr & Sass 2014). The maximum groundwater flow  
192 velocity was determined by using optical frequency domain reflectometry and resulted in  
193 14 m/d (Sass *et al.* 2016a). The increase of karstification with depth might be a result of two

194 factors: firstly, the topographic gradient between Finkenberg and Mayrhofen, and secondly,  
195 the 70° dip of the formation towards NNW.

196 **MONITORING OF SPRINGS**

197

198 **SCIENTIFIC AND LEGAL REASONS**

199 Six gravity springs are known downstream from the drilling location, in distances of  
200 approximately 95 to 750 m (Fig. 2, Tab. 1). The catchment areas are estimated based on  
201 annual precipitation, groundwater recharge rates, average discharge, topography and  
202 geological conditions. Two springs are used for drinking water supply and the other springs  
203 provide water for domestic use. Hence, any impact on water quantity or quality induced by  
204 drilling and completion activities would have been unacceptable. The spring monitoring  
205 program was developed in consultation with the state of Tyrol water authorities and the  
206 Republic of Austria mining authorities. The program had the following purposes:

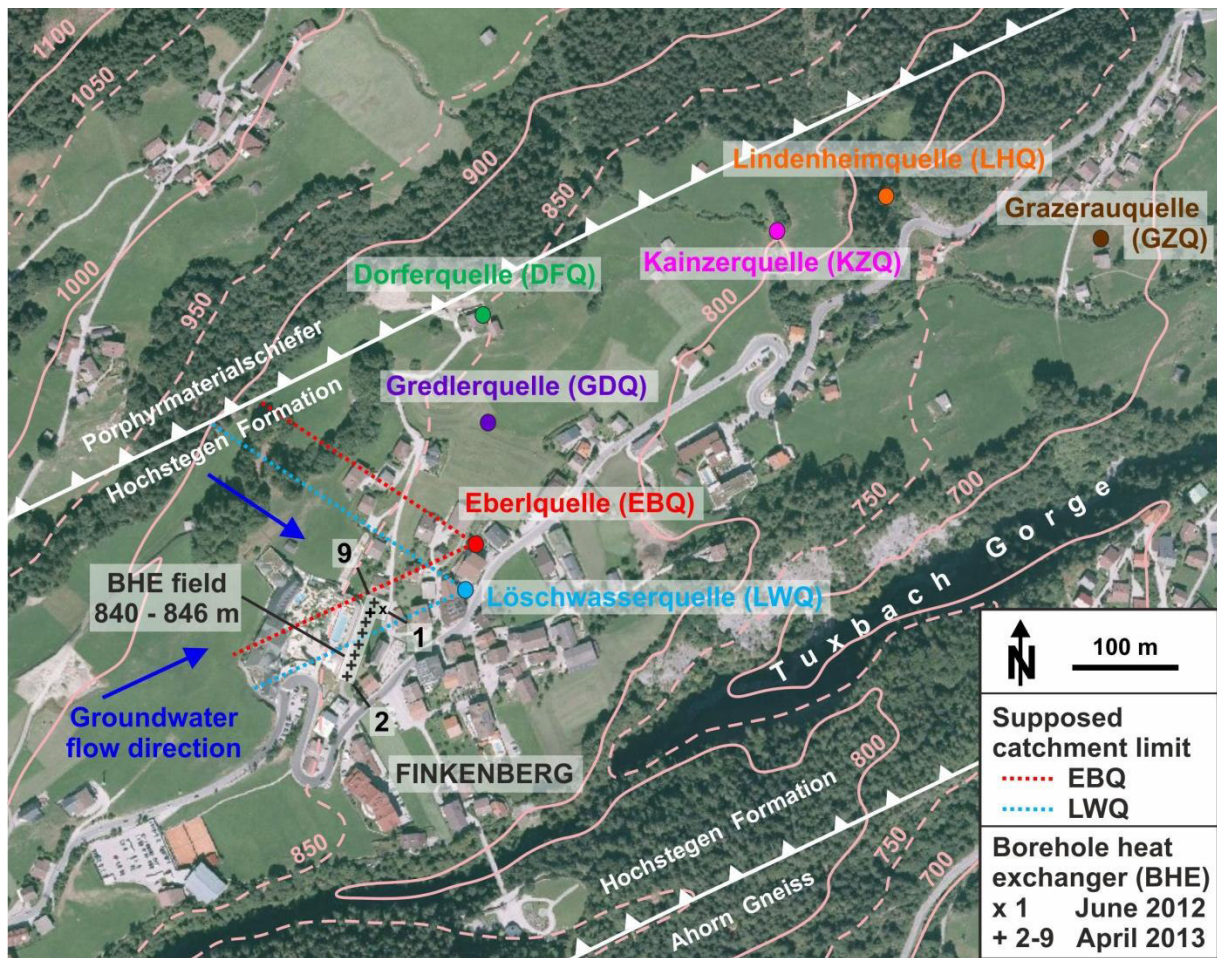
207 -to identify possible influences of drilling on the spring water;

208 -to document the duration and extent of any influences,

209 -data acquisition to define pressing action items.

210 Probable action items would have been an emergency water supply or an immediate stop of  
211 the drilling work. Nevertheless, owing to Austrian Mining Law (Bundeskanzleramt 1999 and  
212 later changes) a spring monitoring program was mandatory in order to obtain drilling permits.





213

214 Fig. 2: Position of the borehole heat exchanger field and monitored springs, borehole 1 is the  
 215 exploratory wellbore; satellite image was taken from Land Tirol (2017).

216 Tab. 1: Characteristics of monitored springs, abbreviations as defined in Fig. 1. Minimum,  
 217 arithmetic mean and maximum values are given for temperature, electrical conductivity,  
 218 discharge and turbidity.

Spring	DFQ	EBQ	GDQ	GZQ	KZQ	LHQ	LWQ
Altitude (m a. s. l.)	855	825	834	715	808	781	830
Linear distance to BHE 9 (m)	290	110	205	750	525	615	95
Estimated catchment area (km <sup>2</sup> )	0.5 - 4	0.01 - 0.1	0.05 - 0.5	0.05 - 0.5	0.05 - 0.5	0.001 - 0.01	0.04 - 0.4
Temperature (°C)	8.4 9.0 10.7	8.8 10.3 14.0	8.8 9.6 11.2	8.0 9.0 10.2	7.6 8.6 10.7	6.3 8.7 14.1	8.2 10.2 13.1
Electrical conductivity at 25 °C (µS/cm)	392 405 411	430 454 479	423 426 437	460 518 549	440 448 458	408 468 520	477 489 503
Discharge (L/s)	3.87 6.93 15.9	0.10 0.19 0.52	0.37 0.81 1.96	0.38 0.70 1.18	0.59 0.88 2.31	0 0.019 0.068	- 0.48 -
Turbidity (FNU)	0.04 0.37 1.95	0.15 0.46 1.68	0.05 0.30 0.89	0.09 0.31 1.02	0.02 0.28 0.59	0.17 0.59 2.61	0.16 9.75 103

## 219 **MEASURING PROGRAM**

220 In addition to the six above mentioned springs, the Dorferquelle (DFQ), located about 290 m  
221 north and 10 m higher in altitude than the drill site, served as an unaffected reference spring  
222 (Fig. 2). From a legal perspective it was necessary to control certain parameters with defined  
223 critical values in the Austrian Drinking Water Ordinance (Bundeskanzleramt 2001), which is  
224 the conversion of the European Council Directive 98/83/EC (EC 1998) to the national  
225 legislation. The parameters are the concentrations of sodium, ammonium, fluoride, chloride,  
226 nitrite, nitrate and sulphate as well as turbidity, water temperature, pH and electrical  
227 conductivity. In order to facilitate the assent of the spring owners and to increase the public  
228 acceptance of the project, some other parameters were included. From a scientific  
229 perspective, temperature, electrical conductivity, turbidity and discharge are the most  
230 interesting parameters, due to their sensitivity and the difference between groundwater and  
231 drilling fluid.

232 The measuring program contained the following parameters to be recorded on-site: water  
233 temperature, electrical conductivity, pH and redox potential (all measured with the universal  
234 pocket meter Multi 340i from WTW), turbidity (measured with the turbidimeter 2100Qis from  
235 HACH), and discharge.

236 Sporadic water sampling and on-site measurements took place in January, February and  
237 March 2013 to determine the natural and undisturbed conditions before the start of drilling  
238 operations. Daily measurements began one week ahead of construction works. Two drill rigs  
239 were used simultaneously. Drilling, completion and grouting of BHE no. 2 to 9 took place in  
240 the period from 8–26 April. During this time span, daily measurements were maintained. After  
241 completion of the construction two further samples were taken in May and one each in June,  
242 July and August.

243 Spring water was sampled to determine hydrochemical parameters in the laboratory. The  
244 concentrations of the cations  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  and of the anions  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  
245  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  were analysed by ion exchange chromatography (device “882

246 Compacts IC plus" by Metrohm). Due to the variability of the carbonate balance, the content  
247 of bicarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ) was determined in situ by titration. By measuring the electrical  
248 conductivity, a noticeable change in the hydrochemical composition could be noticed  
249 immediately in the field, without waiting for laboratory results.

250 Measurements and sampling were carried out on the outlet pipes of the springs. In the case  
251 of the Löschwasserquelle (LWQ) the design of the spring tapping is an outlet pipe, which  
252 ends above an 80 m<sup>3</sup> underground basin. The outlet is accessible by divers only. Therefore,  
253 the discharge water of LWQ could only be measured once at the beginning of monitoring and  
254 once at the end. All other measurements at that particular spring were made at the basin  
255 overflow pipe.

## 256 **RESULTS**

257

### 258 **TURBIDITY**

259 Preliminary investigations showed that turbidity values in the seven monitored springs are  
260 below 3 FNU (Fig. 3A). Consequently, values below 3 FNU are regarded as spring water  
261 turbidity natural background. Comparative measurements in the Tuxbach and its tributaries  
262 resulted in turbidity values of 1 to 75 FNU. Strong precipitation events or snow melt delivered  
263 higher amounts of sedimentary particles which caused an increase of the turbidity of up to  
264 875 FNU. This effect was not detected in the springs. The drilling mud back flow measured at  
265 the preventer was out of the effective range of the turbidity sensor of 1000 FNU. Therefore,  
266 the drilling mud features significantly higher values.

267 Compared to all other monitored parameters, turbidity is the best suited indicator of a  
268 hydraulic contact between boreholes and spring, due to the span of at least three  
269 magnitudes. Noticeable turbidity values were only found in Löschwasserquelle (LWQ): a first  
270 peak of 31 FNU on 12 April, a second peak of 103 FNU on 16 April, and a third peak of 10  
271 FNU on 22 April (Fig. 3A). Eberlquelle (EBQ) shows two small peaks within the drilling  
272 period. These fit chronologically with the first and third peaks of LWQ, but are one magnitude  
273 lower. On 17 April, Dorferquelle (DFQ) and Gredlerquelle (GDQ) exhibited turbidity maxima  
274 of 1.95 FNU and 0.89 FNU, respectively. All other springs do not show conspicuous turbidity  
275 values.

276

### 277 **WATER TEMPERATURE AND DISCHARGE**

278 In general, the water temperatures of the springs reach a minimum of 8.2 to 9.6 °C in  
279 February or March and rise to 10.1 to 14.1 °C by June or July (Fig. 3B). The better data  
280 availability in April shows that water temperatures are not uniformly increasing but oscillating.  
281 Temperatures in August are lower than in June or July.



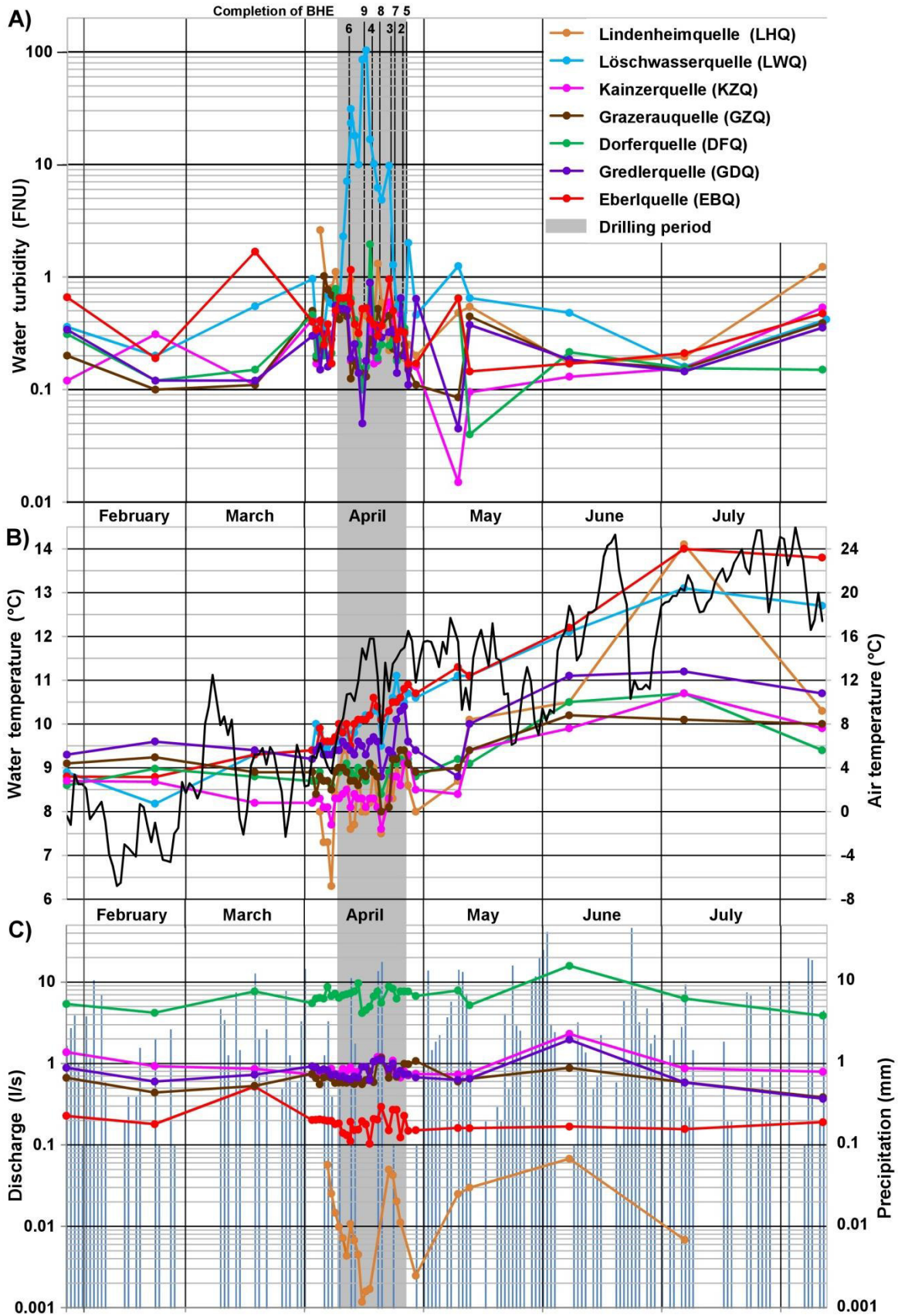


Fig. 3: Spring monitoring results from January to August 2013: A) logarithmic plot of water turbidity, B) spring water temperature and averaged daytime temperature at Mayrhofen, C) logarithmic plot of discharge with cumulated daily precipitation at Mayrhofen.

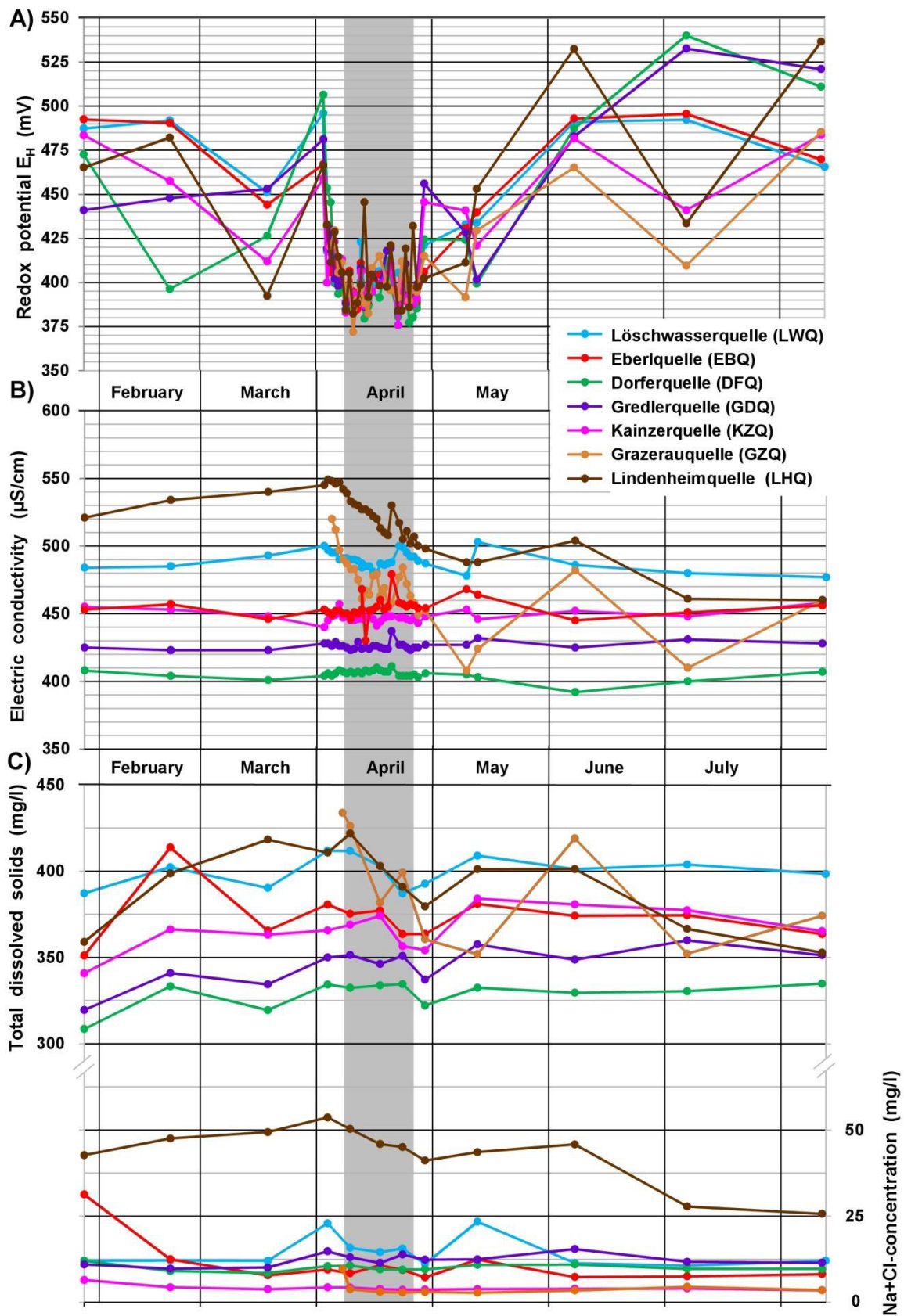


Fig. 4: Spring monitoring results from January to August 2013: A) redox potential, B) electrical conductivity related to 25 °C, C) total dissolved solids and summated sodium and chloride concentration.

284 During the field work, an increase of discharge rates was observed a few hours after  
285 precipitation events began, while discharge starts to decrease immediately after dry periods.  
286 The largest percentages of discharge and temperature fluctuations are observed in  
287 Lindenheimquelle (LHQ). LHQ is intermittent while all other springs are perennial (Fig. 3C).

288

### 289 **REDOX POTENTIAL AND pH**

290 In all springs, one week before the beginning of the drilling works, redox potential declined  
291 abruptly from a range of 460 to 510 mV to a range of 380 to 420 mV (Fig. 4A). In late April  
292 and early May, redox potential began to rise and reached the prior level.

293 The pH fluctuates between 7.0 and 8.2 representing typical values for local groundwater.

294

### 295 **ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND MINERALISATION**

296 Apart from Kainzerquelle (KZQ), elevated conductivity values are observed in all springs in  
297 the second half of April (Fig. 4B). In DFQ, GDQ, EBQ and GZQ, this (local) maximum was  
298 observed on April 20, in LHQ and LWQ on 23 April.

299 LWQ, KZQ, GDQ as well as DFQ have low variability in mineralization and electrical  
300 conductivity (Fig. 4B and 4C). All spring waters are of a calcium-magnesium-bicarbonate-  
301 type, typical for shallow groundwater. The equivalent concentrations vary between 59 to  
302 85 %  $\text{Ca}^{2+}$ , 18 to 34 %  $\text{Mg}^{2+}$ , 65 to 88 %  $\text{HCO}_3^-$  and 6 to 23 %  $\text{SO}_4^{2-}$ . All other ions do not  
303 reach equivalent concentrations above 5 %, with the exception of  $\text{Na}^+$  (9 - 14 %) and  $\text{Cl}^-$  (9 -  
304 18 %) in Grazerquelle (GZQ).

305 All waters are close to the lime-saturation limit or they are oversaturated in calcium  
306 carbonate. The highest calcium concentrations are observed in LHQ. Since LHQ has a very  
307 low discharge rate, tufa precipitates at this spring, driven by carbon dioxide degassing



308 (Fig. 5). This finding supports the concept of lime-saturated groundwater with low  
309 karstification potential on the northern valley slope.



310

311 *Fig. 5: Tufa at Lindenheimquelle in April 2013.*



## 312 **DISCUSSION**

313

### 314 **TURBIDITY**

315 An increase of the spring water turbidity was found to be the most accurate indication of  
316 drilling fluid impact on groundwater quality. The first two peaks in LWQ occurred on the days  
317 after the grouting of BHEs 6 and 9, respectively (Fig. 3A). These elevated turbidities are  
318 associated with these boreholes. The third peak may be caused by well 8, but was detected  
319 three days after the borehole cementation. Since BHE 9 is the closest to LWQ, it caused the  
320 highest peak. A much weaker signal from BHE 4 may have been obscured by this peak.

321 The meaning of the last peak, 2.0 FNU on 27 April, is vague. This turbidity value is within the  
322 natural variance, most likely originating from natural causes. However, the peak could also  
323 be related to completion of the wells 3, 7, 2 or 5. In addition, correlating certain activities at  
324 specific BHEs is difficult, because two drill rigs were simultaneously under load.

325 Compared to LWQ, slightly lower turbidity values are expected at EBQ due to the greater  
326 distance to the drilling site. But the two peaks of EBQ are within the natural range. An  
327 association with the BHE is doubtful, especially because the main peak is missing in  
328 comparison to LWQ. DFQ is located above the borehole heat exchanger field, virtually  
329 excluding groundwater flow upstream into this direction (Fig. 2). Thus DFQ and GDQ peaks  
330 on 17 April are assigned to natural causes.

331 It became evident that the northern wellbores 6, 8 and 9 have directly affected LWQ and  
332 hence proved to be in hydraulic contact with the spring. The wellbores 2, 3 and 4 in a more  
333 southern position (Fig. 2) did not affect the water quality while they were being drilled or  
334 completed. This is likely also valid for wellbores 5 and 7. The catchment areas of all other  
335 springs are evidently either too far north or too far away in order to be influenced by turbidity.  
336 This observation corresponds to the presumed groundwater flow in the uppermost part of the

337 aquifer. The catchment areas are controlled by the topography and the strike of the  
338 Hochstegen Formation foliation of about 60°.

339

#### 340 **WATER TEMPERATURE AND DISCHARGE**

341 The temperature pattern corresponds to the typical annual variation of shallow groundwater  
342 (Fig. 3B). The better data availability in April allows an interpretation in more detail. An  
343 expected correlation between discharge, precipitation, spring water temperature and air  
344 temperature occurs

345 Consequently, weather conditions are the determining factors of the documented  
346 temperature and discharge fluctuations. A temporary influence of the drilling work cannot be  
347 excluded completely, but is evaluated as insignificant compared to weather conditions.

348 The low discharge rate of LHQ might be a result of a small catchment causing sensitivity to  
349 weather changes as documented by the largest temperature variability and the largest  
350 discharge spread of all monitored springs (Fig. 3B and 3C).

351

#### 352 **REDOX POTENTIAL AND pH**

353 The redox potential drop correlates well with the main phase of the snowmelt, which began in  
354 2013 in April (cf. the trend of the air temperature in Fig. 3B) at the Penken. After the end of  
355 the snowmelt in late April and early May the redox potential reached the previous level  
356 (Fig. 4A). The minima of the redox potential in March can be related to a previous heavy  
357 thawing event, lasting approximately one week. The variation in the redox potential is  
358 attributed to the weather and not to the drilling works.

359 Regarding pH, seasonal trends or an impact of the drillings cannot be observed.

360

361

362 **ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND MINERALISATION**

363 A correlation of the elevated electrical conductivity values in the second half of April with the  
364 sinking of the wellbores is rejected for two reasons. Firstly, the displayed peak pattern does  
365 not fit the drilling event, temporally or spatially. Secondly, a minor increase is also observed  
366 in the DFQ, the background measuring point. Unfortunately, which ions have caused the  
367 increased electrical conductivity cannot be clarified, as no samples were collected for  
368 laboratory analysis on 20 April.

369 The chemical composition is typical for groundwater from the Hochstegen Formation (Sass  
370 *et al.* 2016b). Grazerauquelle (GZQ) is located below the road from Mayrhofen to Hintertux  
371 (Fig. 2). The elevated amount of sodium and chloride probably correlates with road de-icing  
372 services. Sodium and chloride concentrations in GZQ and the electrical conductivity,  
373 decrease after winter (Fig. 4B and 4C).

374 As discussed earlier, the fluctuations of LHQ are presumably due to the small catchment.  
375 The total dissolved solid value of EBQ in February is an outlier and is attributed to errors in  
376 the in situ titration.

## 377 **CONCLUSIONS**

378

## 379 **GEOHERMAL EXPLOITATION OF KARST AQUIFERS**

380 The successful implementation of this project has shown that the construction of a shallow  
381 geothermal system in a karst aquifer is technically possible. The negative and permanent  
382 impact on groundwater quality perceived by water authorities was not found. We hope that  
383 this project encourages and stimulates geothermal use of karst aquifers and reduces public  
384 authorities' concerns regarding facilitating approval procedures.

385 After the first few years of operation, the system is running satisfactorily and an expansion of  
386 the borehole heat exchanger field is intended (Sass *et al.* 2016c). For this purpose a better  
387 understanding of the karstification and hydraulic anisotropy of the Hochstegen Formation is  
388 needed. This can be achieved, for example, by means of tracing experiments to clarify the  
389 catchment of the karst springs within the Tuxbach Gorge.

390 Usually pneumatic down hole hammer drilling is not used for carbonate rocks and such  
391 depths as here. However, this project showed that this drilling technology can still be used  
392 successfully under these conditions. Pneumatic down hole hammer drilling contributed to the  
393 low impact of the drilling on the groundwater and can be recommended for comparable  
394 applications.

395

## 396 **SPRING MONITORING PROGRAM**

397 The spring monitoring program proved to be an adequate method to substantiate hydraulic  
398 contacts between the wellbores and natural springs. In terms of physical and chemical  
399 parameters, quantitative or qualitative changes have occurred. The permits for construction  
400 of the borehole heat exchangers in a karst aquifer were complicated to obtain. The  
401 authorities disagreed on how best to balance groundwater protection with climate friendly

402 energy supply. The karst system has high geothermal potential. This prompted the unique  
403 karst exploration by drilling. Other approaches for shallow geothermal exploration can be  
404 found in Milenic and Vranjes (2014) and Milenic *et al.* (2016). The result was a new specific  
405 spring monitoring program. Additionally, communication of the monitoring results with the  
406 local population significantly helped to increase the public acceptance of the geothermal  
407 project. The spring monitoring was implemented with a comparatively low budget and  
408 temporal effort. It can therefore be recommended for related projects or questions, adapting  
409 the characteristic parameters to be collected and the measurement intervals in consultation  
410 with the responsible authorities.

411

#### 412 **TURBIDITY AS TRACER**

413 A hydraulic connection between some bores and LWQ was able to be proved by the analysis  
414 of turbidity measurements. All other monitored physical and chemical parameters did not  
415 support this finding because the difference between natural background and anthropogenic  
416 input seems not to be large enough. Turbidity has proved to be a suitable tracer due to the  
417 difference in some orders of magnitude of the turbidity values between the groundwater and  
418 the drilling fluid. A short flow distance or travel time between drilling impact and sampling  
419 point is a likely prerequisite. However, in the setting of the construction project, tracers  
420 typically used in karsts appear to be unfeasible (Goldscheider *et al.* 2008) and other methods  
421 approved in boreholes are unpromising (Kogovšek & Petrič 2010; Maurice *et al.* 2011, 2012).

422

#### 423 **ACKNOWLEDGMENTS**

424 We thank Josef Stock and Sporthotel Stock Team, the voluntary fire brigade Finkenberg,  
425 Hotel Eberl and all other spring owners, Philipp Zimmermann, Gillian Wilson, Önder Aktulga  
426 (Montane Authority West, Federal Ministry of Science, Research and Economy) as well as

427 Michael Möderl (Tyrol Regional Authority of Water Management). We thank the editor and  
428 two anonymous reviewers for their constructive remarks, which helped to improve this paper.

429 **REFERENCES**

- 430 Bakalowicz, M. 2005: Karst groundwater: a challenge for new resources.- Hydrogeology  
431 Journal, 13, 148-160. <http://dx.doi.org/10.1007/s10040-004-0402-9>
- 432 Beil-Gregorczyk, F., 1988: Petrographie, Genese und stratigraphische Stellung des  
433 Porphyrmaterialschiefers am Nordrand des Tauernfensters zwischen Hintertux und  
434 Gerlospaß.- Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt, 131, 219-230.
- 435 Bundeskanzleramt, 1999: Mineralrohstoffgesetz – MinroG. Bundesgesetzblatt für die  
436 Republik Österreich I, 38/1999, 327-394.- [Online] Available from:  
437 <https://www.ris.bka.gv.at/GeltendeFassung.wxe?Abfrage=Bundesnormen&Gesetzesnummer=10008040> [Accessed 8<sup>th</sup> February 2017].  
438
- 439 Bundeskanzleramt, 2001: Verordnung des Bundesministers für soziale Sicherheit und  
440 Generationen über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch  
441 (Trinkwasserverordnung – TWV). Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich II,  
442 304/2001, 1805-1822; last modification 208/2015.- [Online] Available from:  
443 <https://www.ris.bka.gv.at/GeltendeFassung.wxe?Abfrage=Bundesnormen&Gesetzesnummer=20001483> [Accessed 28<sup>th</sup> September 2017].  
444
- 445 Butscher, C., Huggenberger, P., Auckenthaler, A. & D. Bänninger, 2011: Risk-oriented  
446 approval of borehole heat exchangers.- Grundwasser, 16, 13-24.  
447 <http://dx.doi.org/10.1007/s00767-010-0154-5>
- 448 Christian, E. & C. Spötl, 2010: Karst geology and cave fauna of Austria: a concise review.-  
449 International Journal of Speleology, 39, 71-90. <http://dx.doi.org/10.5038/1827-806X.39.2.3>
- 450 Cliff, R., Spötl, C. & A. Mangini, 2010: U–Pb dating of speleothems from Spannagel Cave,  
451 Austrian Alps: A high resolution comparison with U–series ages.- Quaternary  
452 Geochronology, 5, 452-458. <http://dx.doi.org/10.1016/j.quageo.2009.12.002>
- 453 EC, 1998: Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended  
454 for human consumption. Official Journal, L 330, 05/12/1998, 32-54.- [Online] Available  
455 from: <http://eur-lex.europa.eu/eli/dir/1998/83/oj> [Accessed 28<sup>th</sup> September 2017].
- 456 Frisch, W., 1968: Zur Geologie des Gebietes zwischen Tuxbach und Tuxer Hauptkamm bei  
457 Lanersbach (Zillertal, Tirol). Mitteilungen der Gesellschaft der Geologie- und  
458 Bergbaustudenten, 18, 287-336.
- 459 Frisch, W., 1979: Tectonic progradation and plate tectonic evolution of the Alps.-  
460 Tectonophysics, 60, 121-139. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-1951\(79\)90155-0](http://dx.doi.org/10.1016/0040-1951(79)90155-0)
- 461 Frisch, W., 1980: Post-Hercynian formations of the western Tauern window: sedimentological  
462 features, depositional environment, and age.- Mitteilungen der österreichischen  
463 geologischen Gesellschaft, 71-72, 49-63.
- 464 Geologische Bundesanstalt, 2005: *Geological Map of Austria, Geofast 1:50 000, map sheet*  
465 *149 – Lanersbach*, - Vienna, Edition 2011/09.
- 466 Goldscheider, N. & N. Ravbar, 2010: Editorial: Research Frontiers and Practical Challenges  
467 in Karst Hydrogeology.- Acta Carsologica, 39, 169-172.  
468 <http://dx.doi.org/10.3986/ac.v39i2.92>



- 469 Goldscheider, N., Meiman, J., Pronk, M. & C. Smart, 2008: Tracer tests in karst hydrogeology  
470 and speleology.- *International Journal of Speleology*, 37, 27-40.  
471 <http://dx.doi.org/10.5038/1827-806X.37.1.3>
- 472 Goldscheider, N., Mádl-Szőnyi, J., Eröss, A. & E. Schill, 2010: Review: Thermal water  
473 resources in carbonate rock aquifer.- *Hydrogeology Journal*, 18, 1303-1318.  
474 <http://dx.doi.org/10.1007/s10040-010-0611-3>
- 475 Kießling, W., 1992: Palaeontological and facial features of the Upper Jurassic Hochstegen  
476 Marble (Tauern Window, Eastern Alps).- *Terra Nova*, 4, 184-197.  
477 <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-3121.1992.tb00471.x>
- 478 Kießling, W. & A. Zeiss, 1992: New Palaeontological Data from the Hochstegen Marble  
479 (Tauern Window, Eastern Austria).- *Geologisch Paläontologische Mitteilungen Innsbruck*,  
480 18, 187-202.
- 481 Kogovšek, J. & M. Petrič, 2010: Tracer Testy as a Tool for Planning the Monitoring of  
482 Negative Impacts of the Mozelj Landfill (SE Slovenia) on Karst Waters.- *Acta Carsologica*,  
483 39, 301-311. <http://dx.doi.org/10.3986/ac.v39i2.101>
- 484 Kurz, W., Neubauer, F., Genser, J. & E. Dachs, 1998: Alpine Geodynamic Evolution of  
485 passive and active continental margin sequences in the Tauern Window (eastern Alps,  
486 Austria, Italy): a review.- *Geologische Rundschau*, 87, 225-242.  
487 <http://dx.doi.org/10.1007/s005310050204>
- 488 Land Tirol, 2017: Tiris – Tiroler Rauminformationssystem 2.0.- [Online] Available from:  
489 <https://www.tirol.gv.at/statistik-budget/tiris/> [Accessed 8<sup>th</sup> February 2017].
- 490 Lehr, C. & I. Sass, 2014: Thermo-optical parameter acquisition and characterization of  
491 geologic properties: a 400-m deep BHE in a karstic alpine marble aquifer.- *Environmental*  
492 *Earth Sciences*, 72, 1403-1419. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-014-3310-x>
- 493 Maurice, L., Barker, J. A., Atkinson, T. C., Williams, A. T. & P. L. Smart, 2011: A Tracer  
494 Methodology for Identifying Ambient Flows in Boreholes.- *Ground Water*, 49, 227-238.  
495 <http://dx.doi.org/10.1111/j.1745-6584.2010.00708.x>
- 496 Maurice, L., Atkinson, T. C., Barker, J. A., Williams, A. T. & A. J. Gallagher, 2012: The nature  
497 and distribution of flowing features in a weakly karstified porous limestone aquifer.-  
498 *Journal of Hydrology*, 438-439, 3-15. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.11.050>
- 499 Milenic, D. & A. Vranjes, 2014: Geothermal Potential and Sustainable Use of Karst  
500 Groundwater in Urban Areas – Belgrade, Capital of Serbia Case Study.- *Acta Carsologica*,  
501 43, 75-88. <http://dx.doi.org/10.3986/ac.v43i1.749>
- 502 Milenic, D., Stevanovic, Z., Dragisic, V., Vranjes, A. & N. Savic, 2016: Application of  
503 renewable energy sources along motorway infrastructures on high karst plateaus: West  
504 Serbia case study.- *Environmental Earth Sciences*, 75, 859.  
505 <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-016-5635-0>
- 506 Misstear, B., Banks, D. & L. Clark, 2006: *Water Wells and Boreholes*.- Wiley. pp. 498,  
507 Chichester.

- 508 Rauch, T. & G. Neuner, 1993: *Rutschung Finkenbergr: Bericht zur geologisch-*  
509 *geomorphologischen Kartierung des Penken Sfidhanges*. Geologische Bundesanstalt,  
510 Vienna, Report number: A 09486.
- 511 Rosenberg, C. L. & S. Schneider, 2008: The western termination of the SEMP Fault (eastern  
512 Alps) and its bearing on the exhumation of the Tauern Window.- Geological Society of  
513 London Special Publication, 298, 197-218. <http://dx.doi.org/10.1144/SP298.10>
- 514 Sass, I., Heldmann, C.-D. & C. Lehr, 2016a: Exploitation of a Marble Karst Reservoir for a  
515 medium deep Borehole Heat Exchange System in Tux, Tyrol.- *Grundwasser*, 21, 137-145.  
516 <http://dx.doi.org/10.1007/s00767-016-0327-y>
- 517 Sass, I., Heldmann, C.-D. & R. Schaffer, 2016b: Exploration and monitoring for geothermal  
518 exploitation of an Alpine karst aquifer, Tux valley, Austria.- *Grundwasser*, 21, 147-156.  
519 <http://dx.doi.org/10.1007/s00767-015-0312-x>
- 520 Sass, I., Lehr, C., Egert, R., Heldmann, C.-D. & R. Schaffer, 2016c: Optimizing design  
521 parameters for middle deep borehole exchanger storage systems.- In: H. Ortner (ed.)  
522 *Abstract Volume of GeoTirol2016 – Annual Meeting of DGGV and PANGEO Austria*, 25th-  
523 28th September 2016, Innsbruck. Institute of Geology, University of Innsbruck, 297,  
524 Innsbruck.
- 525 Schmid, S. M., Scharf, A., Handy, M. R. & C. L. Rosenberg, 2013: The Tauern Window  
526 (Eastern Alps, Austria): a new tectonic map, with cross-sections and a  
527 tectonometamorphic synthesis.- *Swiss Journal of Geosciences*, 106, 1-32.  
528 <http://dx.doi.org/10.1007/s00015-013-0123-y>
- 529 Spötl, C., 2009: Höhlen im Gebiet des Höllensteins, Tuxertal (Tirol).- *Höhlenkundliche*  
530 *Mitteilungen*, 61, 7-16.
- 531 Spötl, C. & A. Mangini, 2010: Paleohydrology of a high-elevation, glacier-influenced karst  
532 system in the Central Alps (Austria).- *Austrian Journal of Earth Sciences*, 103, 92-105.
- 533 Spötl, C. & A. Schiffmann, 2014: Zwei aktive Kleinhöhlen in der Klamm des Tuxbaches in  
534 Finkenbergr.- *Höhlenkundliche Mitteilungen*, 66, 19-22.
- 535 Stevanović, Z. & P. Milanović, 2015: Engineering Challenges in Karst.- *Acta Carsologica*, 44,  
536 381-399. <http://dx.doi.org/10.3986/ac.v44i3.2963>
- 537 Stummer, G. & L. Plan, 2002: Speldok-Austria, Handbuch zum Österreichischen  
538 Höhlenverzeichnis.- [Online] Available from:  
539 [http://hoehle.org/downloads/SD\\_10\\_Handbuch.pdf](http://hoehle.org/downloads/SD_10_Handbuch.pdf) [Accessed 21<sup>st</sup> March 2017].
- 540 Thiele, O., 1976: Der Nordrand des Tauernfensters zwischen Mayrhofen und Inner Schmirn  
541 (Tirol).- *Geologische Rundschau*, 65, 410-421. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01808473>
- 542 Veselá, P., Söllner, F., Finger, F. & A. Gerdes, 2011: Magmato-sedimentary Carboniferous to  
543 Jurassic evolution of the western Tauern window, Eastern Alps (constraints from U-Pb  
544 zircon dating and geochemistry).- *International Journal of Earth Sciences*, 100, 993-1027.  
545 <http://dx.doi.org/10.1007/s00531-010-0596-0>

546 Wirsig, C., Zasadni, J., Christl, M., Akçar, N. & S. Ivy-Ochs, 2016: Dating the onset of LGM  
547 ice surface lowering in the High Alps.- *Quaternary Science Review*, 143, 37-50.  
548 <http://dx.doi.org/10.1016/j.quascirev.2016.05.00>



---

---

**Anhang F – Gelände- und Labormethoden zur Untersuchungen von Grundwasser**

---

---

---

# Gelände- und Labormethoden zur Untersuchung von Grundwasser

Dipl.-Ing. Rafael Schäffer

SoSe 2017



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

---



---

## Vorwort

---

Dieses Handbuch richtet sich an Studierende und Doktoranden, die im Rahmen von Abschlussarbeiten oder Forschungsprojekten hydrochemische Untersuchungen im Feld und Labor durchführen möchten. Es behandelt Messmethoden und Laborgeräte, die am Institut für Angewandte Geowissenschaften der TU Darmstadt eingesetzt werden.

In diesem Handbuch ist die eigene Erfahrung aus jahrelanger Gelände- und Laborarbeit zusammengestellt, mit dem Ziel

- Methoden kurz und verständlich zu erläutern,
- zu helfen, einfache Messfehler zu vermeiden,
- Messverfahren und Vorgehensweisen institutsintern zu standardisieren,
- eine routinemäßige Anwendung der Messmethoden zu erleichtern, sowie
- zur Erhebung reproduzierbarer, möglichst exakter Daten beizutragen.

Wenn es dadurch gelingt, eine Fragestellung schneller und effektiver zu bearbeiten und qualitativ hochwertige Daten zu erhalten, dann hat dieses Handbuch sein Ziel erreicht.



---

---

## Inhaltsverzeichnis

---

<b>Vorwort</b> .....	<b>I</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>II</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>III</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>VI</b>
<b>Liste verwendeter Abkürzungen</b> .....	<b>VIII</b>
<b>Liste verwendeter Formelsymbole</b> .....	<b>IX</b>
<b>1 Probenahme und vor-Ort-Messungen</b> .....	<b>1</b>
1.1 Einleitung .....	1
1.2 Probenahme .....	6
1.3 Schüttung und Abfluss .....	8
1.4 Wassertemperatur .....	13
1.5 Elektrische Leitfähigkeit .....	14
1.6 Salinität .....	16
1.7 pH-Wert .....	16
1.8 Redoxspannung .....	18
1.9 Sauerstoffgehalt und Sauerstoffsättigung .....	23
1.10 Säure- und Basekapazität .....	24
1.11 Organoleptik .....	31
1.12 Trübung .....	32
<b>2 Labormessungen</b> .....	<b>34</b>
2.1 Abdampfrückstand .....	34
2.2 Ionenchromatographie .....	35
2.3 Atomabsorptionsspektroskopie .....	39
2.4 Cavity Ring-down Spektroskopie .....	41
<b>3 Plausibilitätskontrollen von Analyseergebnissen</b> .....	<b>44</b>
3.1 Einleitung .....	44
3.2 Ionenbilanz .....	44
3.3 Kontrollen mittels elektrischer Leitfähigkeit .....	45
3.4 Hydrochemische Ausschlusskriterien .....	46
<b>4 Auswertung von Wasseranalysen</b> .....	<b>48</b>
4.1 Nomenklatur von Wässern .....	48
4.2 Grenzwerte für Trinkwasser .....	50
4.3 Isotopenmethoden .....	52
<b>5 Literaturverzeichnis</b> .....	<b>56</b>

---

## Abbildungsverzeichnis

---

Abb. 1: Klassifizierung von Quellen: Grundquelle oder Kluftquelle (links) und Störungsquelle oder Gasliftquelle (rechts), in der Gasblasen aufsteigen. ....	1
Abb. 2: Prinzipskizzen links einer Grundquelle und rechts einer Störungsquelle (Hölting & Coldewey 2013, S. 59/60). ....	1
Abb. 3: Schuttquelle und Nassstelle im Ingentkar bei Ginzling, Österreich; oben links Prinzipskizze einer Schuttquelle (Hölting & Coldewey 2013, S. 59). ....	3
Abb. 4: Eine vermeintliche Quelle bei Breitlahner, Österreich (rechtes Bild) stellt sich als Bach heraus, der oberhalb in quartärem Lockergestein versickert (linkes Bild). ....	3
Abb. 5: Sammlung von Niederschlagsproben zur Analyse der Isotopenzusammensetzung im Labor. ....	7
Abb. 6: Aufbau eines ölfreien Probenehmers (verändert nach Gröning et al. 2012). ....	7
Abb. 7: Schüttungsmessung mit einer Tonne an den Hintertuxer Thermalquellen, Österreich. Hier wurde eine Schüttung von etwa 17 L/s ermittelt. ....	9
Abb. 8: Improvisation einer Messstelle mit Steinen, tonigem Boden und einer Plastikflasche (linkes Bild). Skizze eines Dammes mit kanalisiertem Durchlauf zur Abflussmessung (rechtes Bild, Coldewey & Göbel 2015, S. 39). ....	9
Abb. 9: Aufgrund der Nähe zu einem Bach, ist der Abfluss dieser Quelle umgeleitet worden, um ein ausreichendes Gefälle zu erhalten (oberes Bild, alter Ablauf gestrichelte Linie, neuer Ablauf durchgezogene Linie). Um den Ablauf besser auffangen zu können, ist eine Mülltüte in den Damm eingebaut worden (unteres Bild). Vor der Schüttungsmessung ist darauf zu achten, dass sich im aufgestauten Bereich ein gleichmäßiger Wasserstand einstellt. ....	10
Abb. 10: Ermittlung der Fließgeschwindigkeit zwischen Start- und Ziellinie in einem gleichmäßigen Bachbett (links) und Skizze des Messvorganges (rechts, aus Coldewey & Göbel 2015, S. 42). ....	11
Abb. 11: Beispiel eines Messwehres an der Sulzenalmquelle im Floitengrund, Österreich (links) und Prinzipskizze zum Bau eines Messwehres (rechts, aus Coldewey & Göbel 2015, S. 44). ....	12
Abb. 12: Abflussbestimmung mit einem hydrometrischen Messflügel im Floitenbach, Österreich. Die Einteilung der Segmente ist schematisch dargestellt. ....	12
Abb. 13: Kartierung von Wasseraustritten in der Tuxbachklamm, Österreich. Im Winter sind die durch das Wasser hervorgerufenen Temperaturunterschiede deutlich detektierbar. ....	15
Abb. 14: Aufbau und Funktion einer Sonde zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit. 1: Spannungselektrode (innerer Ring), 2: Stromelektrode (äußerer Ring), 3: NTC-Thermistor, 4: Schaft und 5: Sondenabschluss; die Bauteile 1 und 2 sind auch auf der anderen Seite des Schlitzes vorhanden (WTW 2009a, S. 4). ....	15

Abb. 15: Aufbau und Funktion einer Einstabmesskette zur Bestimmung des pH-Wertes. 1: Messelektrode (Glaselektrode), 2: Referenzelektrode (Bezugselektrode), 3: Diaphragma und 4: Schaft (verändert aus WTW 2010, S. 5). . . . .	18
Abb. 16: Aufbau und Funktion einer Sonde zur Bestimmung der Redoxspannung. 1: Messelektrode (Platinelektrode), 2: Keramik-Diaphragma, 3: Schaft und 4: Nachfüllöffnung des Elektrolyts, hier eine KCl-Lösung (verändert aus WTW 2008, S. 4/5). . . . .	19
Abb. 17: Beispiel eines pe-pH-Diagrammes für Eisenspezies bei 25 °C, 100 kPa, einer Gesamteisenkonzentration von 0,01 mmol/L und einer Gesamtcarbonatkonzentration von 2 mmol/L (verändert aus Sontheimer et al. 1980, S. 116/117). Bei schraffierten Flächen handelt es sich um feste Phasen. Die Gleichgewichtsreaktionen sind in Tab. 9 dargestellt. . . . .	21
Abb. 18: Beispiel eines pH/E <sub>H</sub> -Diagrammes für Schwefelspezies bei 25 °C, 101,3 kPa, und einer Gesamtschwefelaktivität von 1 mmol/L (verändert aus Mattheß 1994, S. 321). . . . .	22
Abb. 19: Einfaches eines E <sub>H</sub> -pH-Diagramm zur groben Einteilung von Wässern mit einigen Beispielen (verändert aus Hölting & Coldewey 2013, S. 157). . . . .	22
Abb. 20: Aufbau und Funktion einer elektrochemischen Sauerstoffsonde. 1: Gasdurchlässige Membran, 2: Membrankopf gefüllt mit Elektrolytlösung, 3: Schaft, 4: Goldelektrode (Kathode), 5: Isolator, 6: Bleielektrode (Anode), 7: Entlüftungsfläche und 8: NTC-Thermistor (verändert aus WTW 2009b, S. 4). . . . .	23
Abb. 21: Aufbau und Funktion einer optischen Sauerstoffsonde. 1: LED, 2: Emittiertes Licht, 3: Sensorkappe und Luminophor, 4: Lumineszenz, 5: Fotodiode und 6: Referenz-LED (verändert aus HACH 2011, S. 8/9). . . . .	24
Abb. 22: Prozentualer Anteil der Kohlensäurespezies in Abhängigkeit des pH-Wertes bei unterschiedlichen Temperaturen und einem Druck von 101,3 kPa (verändert nach Mattheß 1994, S. 315). . . . .	25
Abb. 23: Aufbau und Funktion eines Digitaltitrators mit Zubehör zur Bestimmung der Säurekapazität. 1: Kartusche mit Schwefelsäure, 2: Auslaufröhrchen, 3: Kolbenfreigabeknopf, 4: Dosierrad, 5: Zählwerknullstellung, 6: Anzeige der Titriereinheiten, 7: Becherglas mit Probe (hier bereits titriert), 8: Säckchen mit Bromkresolgrün-Methylorange. . . . .	27
Abb. 24: Chemische Reaktion beim Farbumschlag des Bromkresolgrüns von blau nach gelb bei pH-Werten zwischen 5,5 und 3,8. . . . .	27
Abb. 25: Chemische Reaktion beim Farbumschlag des Methyloranges von gelb nach rot bei pH-Werten zwischen 4,5 und 3,1. . . . .	27
Abb. 26: Resultierender Farbumschlag von Bromkresolgrün-Methylorange. . . . .	28
Abb. 27: Chemische Reaktion beim Farbumschlag von Phenolphthalein. Bei pH-Werten kleiner 0 wird Phenolphthalein rot, bei pH-Werten über 12 entfärbt sich Phenolphthalein. . . . .	28
Abb. 28: Nephelometer der Firma HACH mit einigen Formazin-Standarduspensionen. . . . .	32
Abb. 29: Anwendungsbeispiel von Trübungsmessungen: Identifizierung von Karstquellen im Tuxbach, Österreich. . . . .	33

Abb. 30: Abdampfrückstand aus Sprudel VII in Bad Nauheim. . . . .	34
Abb. 31: Komponenten des hier verwendeten Ionenchromatographens der Firma Metrohm. . . . .	36
Abb. 32: Reversible Reaktionen an der Anionen-Trennsäule (oben) und an der Kationen-Trennsäule (unten). Anionen ( $\text{An}^-$ ) und Hydrogencarbonatgruppen bzw. Kationen ( $\text{Kat}^+$ ) und Protonen werden dabei ausgetauscht. . . . .	36
Abb. 33: Beispiel eines Chromatogrammes. . . . .	37
Abb. 34: Aufbau und Funktionsweise des CRDS L2130-i der Firma Picarro (verändert nach Dennis 2015). . . . .	41
Abb. 35: Gelöste Bestandteile im Grundwasser (verändert nach Mattheß 1994, S. 294). . . . .	47
Abb. 36: Jahreszeitlicher Temperatureffekt anhand monatlicher $\delta^{18}\text{O}$ -Mittelwerte des Niederschlages der GNIP-Station Koblenz von 1981 bis 2005 (Daten aus WISER 2014). . . . .	53
Abb. 37: Lokale Niederschlagsgerade (LMWL) für Koblenz anhand der monatlichen $\delta\text{D}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der GNIP-Station Koblenz von 1981 bis 2005 (Daten aus WISER 2014). . . . .	53
Abb. 38: Geografischer Temperatureffekt anhand von $\delta^{18}\text{O}$ -Werten einiger GNIP-Stationen in Europa und angrenzender Gebiete (Daten aus WISER 2014). . . . .	54
Abb. 39: Schematische Darstellung einer Kombination aus Kontinental- und Höheneffekt (verändert aus Siegenthaler 1979, S. 226). . . . .	55
Abb. 40: Isotopenfraktionierung im Niederschlag (links, verändert aus IAEA 1981, S. 226) und rechts Prozesse zur Veränderung der Isotopenzusammensetzung im Grundwasser (verändert aus IAEA 1983, S. 54). . . . .	55

---

---

## Tabellenverzeichnis

---

Tab. 1: Übersicht zu den vor Ort durchgeführten Messverfahren, Einheiten und Messfehler (HACH 1997, S. iv; WTW 2004, S. 28-30; HACH 2006, S. 11/12; HACH 2010, S. 16). . .	4
Tab. 2: Beispiel eines bewährten Probenahmeprotokolls zum Ausdrucken und Mitführen im Feldbuch oder Klemmbrett. . . . .	5
Tab. 3: Elektrischen Leitfähigkeit unterschiedlicher Wässer und Wassertypen (mit Ergänzungen zusammengestellt aus Mattheß 1994, S. 93 und Hölting & Coldewey 2013, S. 162). . . .	15
Tab. 4: Vergleich der Salinität von Meerwasser mit der Salinität deutscher Thermalwässer. . . .	16
Tab. 5: Vergleich typischer pH-Bereiche verschiedener Wässer und deutscher Thermalwässer. . .	17
Tab. 6: Einige wichtige Redoxreaktionen im Grundwasser in Abhängigkeit ihrer Redoxspannung (verändert aus Hölting & Coldewey 2013, S. 156). . . . .	18
Tab. 7: Referenzspannung für verwendete Redoxsonden der Firmen WTW und HACH (DIN 38404-6: 1982, S. 6, WTW 2008, S. 5) und temperaturabhängige Nernst-Spannung (Hölting & Coldewey 2013, S. 154). . . . .	20
Tab. 8: Einteilung der Redox-Wirkung von Wässern anhand des rH-Wertes (Hölting & Coldewey 2013, S. 159). . . . .	20
Tab. 9: Gleichgewichtsreaktionen von Eisenspezies (verändert aus Sontheimer et al. 1980, S. 118). . . . .	21
Tab. 10: Wichtige Reaktionen von Kohlensäurespezies im Wasser mit Standard-Bildungsenthalpie bei 25 °C und 101,3 kPa. . . . .	25
Tab. 11: Übersicht zu bestimmender Säure- und Basekapazitäten und Berechnung der Kohlensäurespezies in Abhängigkeit des pH-Wertes der Probe. . . . .	26
Tab. 12: Vergleich von Titrations mit unterschiedlicher Säurekonzentration, Öffnungsdatum der Kartusche und Probenvolumen. . . . .	29
Tab. 13: Eigene Erfahrungswerte für die Trübung verschiedener Wässer. . . . .	32
Tab. 14: Trennmechanismen und Anwendung verschiedener Methoden der Ionenchromatographie (Weiß 2001, S. 4). . . . .	35
Tab. 15: Verdünnungsverhältnisse von Wasserproben zur Messung im IC ausgehend von der elektrischen Leitfähigkeit. . . . .	38
Tab. 16: Atomisierung bei den verschiedenen AAS-Methoden und beste Nachweisgrenze für die jeweiligen Elemente (Welz & Sperling, 1997, S. 510/511). . . . .	39
Tab. 17: Liste der hier nachgewiesenen Elemente mit den jeweiligen Methoden, Nachweisgrenzen und genormten Verfahren. . . . .	40
Tab. 18: Schematischer Reaktionsverlauf zur Analyse von Arsen mit einem Hydrid-AAS. Die Reaktionen sind im Detail noch nicht verstanden (Welz & Sperling, 1997, S. 464). . . . .	40
Tab. 19: Herstellerangaben zu Messfehlern des CRDS L2130-i (Picarro 2012). . . . .	42

Tab. 20: $\delta$ -Werte interner Standards mit Standardabweichung im Vergleich zu SMOW. ....	42
Tab. 21: Zulässige Ionenbilanzabweichungen nach DIN 38402-62: 2014. ....	44
Tab. 22: Äquivalentleitfähigkeiten wichtiger Ionen (verändert aus Hölting & Coldewey 2013, S. 162). ....	46
Tab. 23: Hydrochemische Ausschlusskriterien aus Hölting & Coldewey (2013, S. 210). ....	46
Tab. 24: Definition von Wassertypen anhand des Lösungsgehaltes. ....	48
Tab. 25: Definition von Wassertypen anhand der Nutzung und Verwendung durch den Menschen. ....	48
Tab. 26: Definition von Grundwassertypen anhand der Genese (Adam et al. 2000). ....	49
Tab. 27: Definitionen von Grundwassertypen anhand hydrochemischer Eigenschaften (Min/TafelWV 1984, S. 14; DTV & DHV 2005, S. 49/50). ....	49
Tab. 28: Vergleich einiger Grenzwerte der aktuellen WHO-Richtlinie (WHO 2011, S. 222-230 und S. 472-475) mit den jüngsten Fassungen der Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001, S. 22-26) und der Mineral- und Tafelwasserverordnung (Min/TafelWV 1984, S. 12). ....	51
Tab. 29: Häufigkeit von Wasserstoff- und Sauerstoffisotopen in der Umwelt (Mattheß 1994, S. 3). ....	52
Tab. 30: Häufigkeit und Molmasse isotopisch unterschiedlicher Wassermoleküle (Hölting & Coldewey, S. 114). ....	52

---

---

## Liste verwendeter Abkürzungen

---

AAS	Atomabsorptionsspektrometer
BGR	Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
CCD	Charge-coupled device (ladungsgekoppeltes Bauelement)
CRDS	Cavity Ring-down Spektrometer (Resonatorabklingzeitspektrometer)
DIN	Deutsches Institut für Normung
DHV	Deutscher Heilbäderverband
DTV	Deutscher Tourismusverband
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches
DVWK	Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau
EN	Europäische Norm
FNU	Formazine Nephelometric Unit (Formazin-Nephelometrische Einheit)
GMWL	Global Meteoric Water Line (Globale Niederschlagsgerade)
GNIP	Global Network of Isotopes in Precipitation (Globales Messstellennetz für Isotope im Niederschlag)
IAEA	International Atomic Energy Agency (Internationale Atomenergie-Organisation)
IC	Ionenaustauschchromatograph
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry (Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie)
ICP-OES	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (Induktiv gekoppelte Plasma-Emissionsspektrometrie)
ISO	International Organization for Standardization (Internationale Organisation für Normung)
LED	Light-emitting diode (lichtemittierende Diode)
LMWL	Local Meteoric Water Line (Lokale Niederschlagsgerade)
m ü. A.	Meter über Adria
m ü. NHN	Meter über Normalhöhennull
m ü. NN	Meter über Normalnull
NTC	Negative Temperature Coefficient Thermistor (Heißleiter)
NTU	Nephelometric Turbidity Unit (Nephelometrische Einheit der Trübung)
PE	Polyethylen
SI	Système International d'unités (Internationales Einheitensystem)
VSMOW	Vienna Standard Mean Ocean Water (Wiener Standard-Ozeanwasser)
WHO	World Health Organization (Weltgesundheitsorganisation)
WISER	Water Isotope System for Data Analysis, Visualization, and Electronic Retrieval (Wasserisotopensystem zur Datenanalyse, Visualisierung und elektronischen Abfrage)

---

## Liste verwendeter Formelsymbole

---

A	Durchströmte Querschnittsfläche (in dm <sup>2</sup> )
a(X)	Massenkonzentration (in mg/L)
B	Breite (in dm)
b	Achsenabschnitt der Korrekturgeraden (in ‰)
c(X)	Stoffmengenkonzentration von X (mol/L)
c <sub>eq</sub> (X)	Äquivalentkonzentration von X (mmol/L)
D <sub>E</sub>	Deuterium-Überschuss (in ‰)
E <sub>H</sub>	Redoxspannung der Normal-Wasserstoffelektrode (in mV)
E <sub>N</sub>	Nernst-Spannung (in mV)
H	Höhe (in dm)
K <sub>Bx</sub>	Basekapazität bis pH x (in mmol/L)
K <sub>Sx</sub>	Säurekapazität bis pH x (in mmol/L)
L	Länge einer Messstrecke (in dm)
M(X)	Molmasse von X (in g/mol)
m	Steigung einer Geraden (-)
N(X)	Stoffmenge von X (in mol)
n	Anzahl, Nummer (-)
p(X)	Partialdruck von X (in Pa) dividiert durch 1 Pa
Q	Abfluss, Schüttung (in L/s)
t	Zeitintervall, Messdauer (in s)
TDS	Abdampfrückstand bei 105 °C, Summe der gelösten Feststoffe (in mg/L)
TE	Titriereinheiten (-)
U	Redoxspannung (in mV)
V	Volumen (in L)
V(X)	Volumen von X (in mL)
v	Fließgeschwindigkeit (in L/s)
α(X)	Aktivität von X (in mol/L)
Δ <sub>f</sub> H <sup>0</sup>	Standard-Bildungsenthalpie (in kJ/mol)
ΔIB	Ionenbilanzabweichung (in %)



---

$\delta^2\text{H}$	$\delta\text{D}$ -Wert (in ‰)
$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ -Wert (in ‰)
$\delta\text{P}$	$\delta^{18}\text{O}$ - oder $\delta\text{D}$ -Wert einer Probe (in ‰)
$\delta\text{S}$	$\delta^{18}\text{O}$ - oder $\delta\text{D}$ -Wert eines Standards (in ‰)
$\kappa$	Elektrische Leitfähigkeit bei 25 °C (in $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
$\Lambda_a$	Massebezogene Äquivalentleitfähigkeit (in $\text{mS} \cdot \text{cm}^2/\text{mg}$ )
$\Lambda_c$	Molare Äquivalentleitfähigkeit (in $\text{mS} \cdot \text{cm}^2/\text{mmol}_{\text{eq}}$ )

Außerdem werden die in chemischen Reaktionsgleichungen üblichen Symbole (aq) Aqua, in Wasser gelöst, (g) gaseous, in gasförmigem Zustand, (l) liquid, in flüssigem Zustand und (s) solid, in festem Zustand, verwendet.

Die hier für Liter bevorzugte Schreibweise mit großgeschriebenem L ist ausnahmsweise zulässig, um Verwechslungen zwischen einem kleingeschriebenen l und 1 (eins) zu vermeiden (DIN 1301-1: 2010, S. 7; DIN EN ISO 80000-3: 2013, S. 13).

---

# 1. Probenahme und vor-Ort-Messungen

---

## 1.1 Einleitung

Eine sorgfältige und fachkundige Probenahme ist eine notwendige Voraussetzung für korrekte Messergebnisse. Die üblichen Empfehlungen und Regeln dazu finden sich beispielsweise in DIN 38402-18 (1991), DVWK 128 (1992), BUWAL (2003), Stock & Hölzel (2008), DIN EN ISO 5667-3 (2013), DIN EN ISO 5667-6 (2016), DIN EN ISO 5667-14 (2016) oder in einem Faltblatt der IAEA (IAEA n.d.). Allgemein gilt, dass zur Messung und Probenahme saubere Geräte und Gefäße zu verwenden sind, die aus Materialien bestehen, die die Analyseergebnisse nicht beeinträchtigen.



Abb. 1: Klassifizierung von Quellen: Grundquelle oder Kluftquelle (links) und Störungsquelle oder Gasliftquelle (rechts), in der Gasblasen aufsteigen.

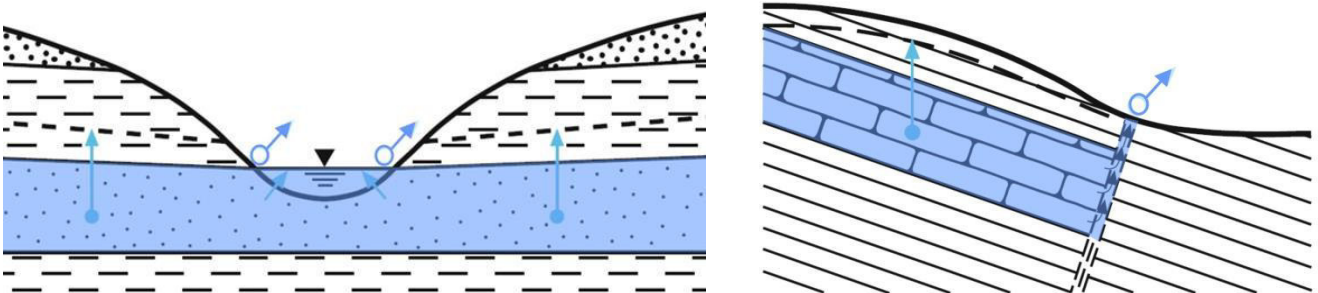


Abb. 2: Prinzipskizzen links einer Grundquelle und rechts einer Störungsquelle (Hölting & Coldewey 2013, S. 59/60).

---

Eine Wasserprobe kann einem dieser Typen zugeordnet werden: Grundwasser, Oberflächenwasser, beispielsweise aus Bächen, Flüssen oder Seen, Niederschlag, sowie Bohrspülungen oder Bohrflüssigkeiten. Bei der Auswahl der Probenahmestelle für Grundwasser ist prinzipiell darauf zu achten, dass sich diese so nahe wie möglich an der Austrittsstelle befindet. Das weitere Vorgehen richtet sich nach der Art der Probenahmestelle. Es ist zwischen natürlichen und künstlichen Grundwasseraufschlüssen zu unterscheiden.

Natürliche Grundwasseraufschlüsse sind Quellen, Nassstellen oder Geysire. In dieser Arbeit werden folgende Definitionen angewendet:

- Quelle Räumlich eng begrenzter Grundwasseraustritt an der Geländeoberfläche (Adam et al. 2000, S. 183; DIN 4049-3: 1994, S. 57)
- Nassstelle Durch Lockergestein verdeckter Quellaustritt, meist ohne erkennbare Schüttung, oft durch nassen Boden und sumpfige Vegetation gekennzeichnet (Adam et al. 2000, S. 161)
- Geysir Periodisch durch die Verdampfungsenergie als Fontäne ausbrechende Quelle in Vulkangebieten (Bunsen 1847a/b)

Zur besseren Interpretation der Daten ist es empfehlenswert, Quelltypen zu klassifizieren. Dafür können unterschiedliche Eigenschaften herangezogen werden: Schüttung, Art des Grundwasserleiters, geologische Struktur, Quellmechanismus, hydrochemische Beschaffenheit, Wassertemperatur, Richtung der Grundwasserbewegung oder topographische Lage. Daher können Quellen je nach gewählter Eigenschaft unterschiedlich bezeichnet werden (Abb. 1 und 2). Zur Benennung einer Quelle ist häufig eine Betrachtung der Umgebung, eine geologische Kartierung oder die Ermittlung von Kennwerten nötig (Abb. 3). So können auch Irrtümer verhindert werden, zum Beispiel das es sich bei einer vermeintlichen Quelle tatsächlich um einen Bach (Abb. 4) oder ein von Menschen gebautes Objekt handelt.

Künstliche Grundwasseraufschlüsse sind Bohrungen, Brunnen, Grundwassermessstellen, Arteser, Sprudel, Schächte, Stollen oder Tunnel. In dieser Arbeit gelten folgende Definitionen:

- Bohrung Durch ein beliebiges Bohrverfahren hergestellter, meist lotrechter Aufschluss des Untergrundes ohne Ausbau des Bohrloches (DIN 38402-18: 1991, S. 3)
- Brunnen Bohrung, die zur Gewinnung von Grundwasser ausgebaut oder verrohrt worden ist (DIN 4046: 1983, S. 12)
- Grundwassermessstelle: Brunnen, der zur Ermittlung hydrologischer oder hydrochemischer Daten genutzt wird (Adam et al. 2000, S. 102; DIN 4046: 1983, S. 12)
- Arteser (Artesischer) Brunnen, aus dem gespanntes Grundwasser – unter Umständen nur zeitweise – selbstständig an die Oberfläche ausläuft (DIN 4046: 1983, S. 12)
- Sprudel Brunnen, dem gashaltiges Grundwasser aufgrund von Gaslift selbstständig an der Oberfläche entströmt
- Schacht Vertikaler Grubenbau, meist wenige Meter breit und lang, mit natürlichem Grundwasserzutritt (DIN 38402-18: 1991, S. 3)
- Stollen Horizontaler oder abschüssiger Grubenbau mit natürlichem Grundwasserzutritt und Ablauf zum Stollenmund (DIN 38402-18: 1991, S. 3)
- Tunnel Stollen mit mindestens zwei Ausgängen



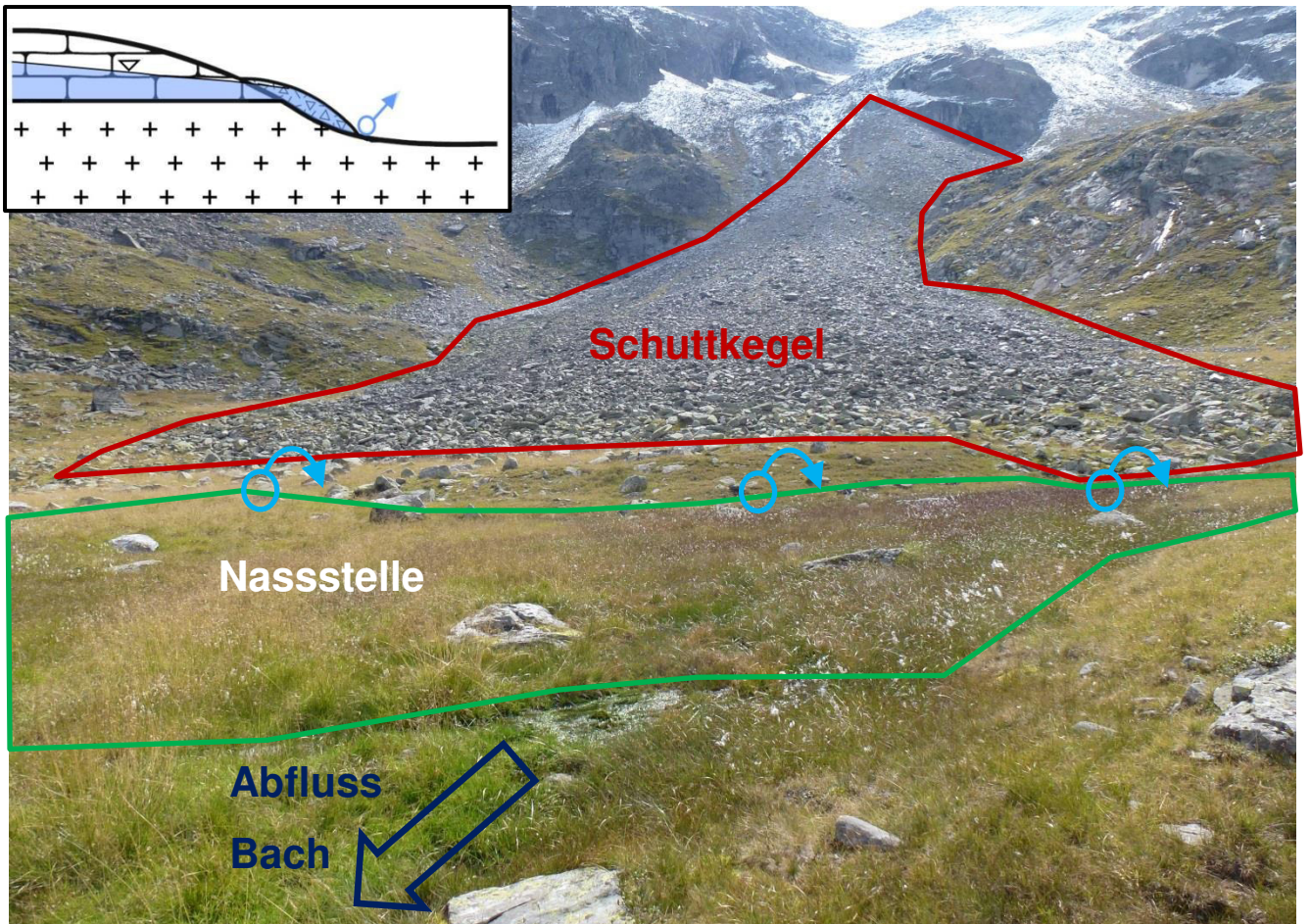


Abb. 3: Schuttquelle und Nassstelle im Ingentkar bei Ginzling, Österreich; oben links Prinzipskizze einer Schuttquelle (Hölting & Coldewey 2013, S. 59).

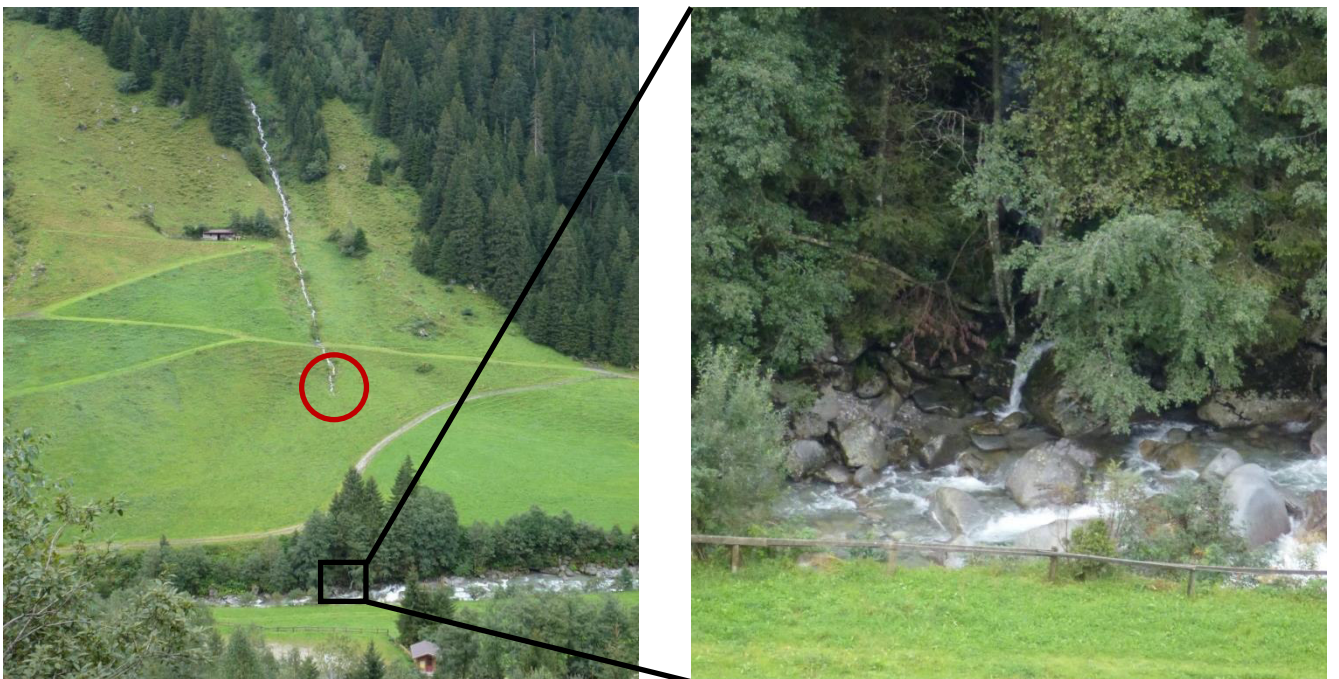


Abb. 4: Eine vermeintliche Quelle bei Breitlahner, Österreich (rechtes Bild) stellt sich als Bach heraus, der oberhalb in quartärem Lockergestein versickert (linkes Bild).

Bei gefassten Quellen, Brunnen, Artesern oder Sprudeln muss unter Umständen zuerst geprüft werden, welche Leitung, welcher Hahn, welches Becken usw. sich möglichst nahe am Ursprung des Wassers befindet.

An einer Probenahmestelle werden Datum und Uhrzeit, Name der Messstelle und Lokalität, Koordinaten, Meereshöhe und Lufttemperatur notiert. Falls nötig und möglich wird in Bohrungen, Brunnen und Grundwassermessstellen die Grundwasserhöhe, bei Quellen, Artesern, Sprudeln oder Zutritten in Schächten, Stollen und Tunneln die Schüttung ermittelt (Abschnitt 1.2).

Die Messung physikochemischer Kennwerte ist vor Ort notwendig, da chemische Reaktionen oder physikalische Prozesse innerhalb kurzer Zeit Veränderungen hervorrufen können. So ist eine Änderung der Temperatur oder des pH-Wertes innerhalb weniger Sekunden bis Minuten je nach Eigenschaften des Wassers und Umweltbedingungen möglich. Wassertemperatur (Abschnitt 1.4), elektrische Leitfähigkeit (Abschnitt 1.5), Salinität (Abschnitt 1.6), pH-Wert (Abschnitt 1.7), Redoxspannung (Abschnitt 1.8), sowie Sauerstoffgehalt und Sauerstoffsättigung (Abschnitt 1.9) wurden hier mit Messsonden der Firmen WTW (WTW 2004) und HACH (HACH 2006) gemessen. Tabelle 1 bietet eine Übersicht zu den Messverfahren, Einheiten und Messfehlern dieser Kennwerte. Vor Ort sind außerdem zur späteren Erstellung einer Ionenbilanz je nach pH-Wert Titrationsen auf Carbonat und Hydrogencarbonat durchzuführen (Abschnitt 1.10).

Tab. 1: Übersicht zu den vor Ort durchgeführten Messverfahren, Einheiten und Messfehler (HACH 1997, S. iv; WTW 2004, S. 28-30; HACH 2006, S. 11/12; HACH 2010, S. 16).

Kennwert	Einheit	Messverfahren	Messfehler	Angabe
Schüttung, Abfluss	L/s m <sup>3</sup> /s	-	± 2-10 % des Messwertes	zwei oder drei Stellen
Wassertemperatur	°C	DIN 38404-4: 1976	± 0,2 bis 0,3 °C	eine Nachkommastelle
Elektrische Leitfähigkeit	µS/cm mS/cm	DIN EN 27888: 1993	± 0,5 % des Messwertes	maximal vier Stellen
Salinität	‰ g/kg	DIN EN 27888: 1993	± 0,2 ‰	eine Nachkommastelle
pH-Wert	-	DIN EN ISO 10523: 2012	± 0,02	zwei Nachkommastellen
Redoxspannung	mV	DIN 38404-6: 1984	± 5 mV	zwei oder drei Stellen vor dem Komma
Sauerstoffgehalt	mg/L	DIN ISO 17289: 2014	± 0,1 für 0-8 mg/L ± 0,2 für >8 mg/L	eine Nachkommastelle
Sauerstoffsättigung	%		± 1,0 %	zwei Stellen oder drei Stellen vor dem Komma
Säure- und Basekapazität	mmol/L	DIN 38409-7: 2005	± 1-10 % des Messwertes	zwei oder drei Stellen
Trübung	FNU	DIN EN ISO 7027: 2000	± 2 % des Messwertes	zwei Stellen





---

In der Praxis haben sich zur Notation dieser Messergebnisse Probenahmeprotokolle bewährt (Tab. 2), die ausgedruckt im Feldbuch mitgeführt werden. Dadurch sind ein erster Datenvergleich und eine Bemerkung auffälliger Werte bereits im Gelände möglich, es verringert sich das Risiko eines Datenverlustes und es kann kontrolliert werden, ob alle benötigten Kennwerte erfasst wurden. Das hier genutzte Probenahmeprotokoll ist so entworfen, dass die Daten schnell in eine programmierte Excel-Tabelle übertragen und so digital archiviert werden können.

Je nach Fragestellung ist es sinnvoll, Wetterverhältnisse, besondere Beobachtungen wie Farbe, Ausfällungen, Entgasung oder Geruch (Abschnitt 1.11) zu vermerken oder weitere Kennwerte, wie zum Beispiel die Trübung (Abschnitt 1.12), zu erfassen. Es kann zweckmäßig sein, für Messstellen Kürzel einzuführen oder Nummerierungen vorzunehmen. Da Einheiten variieren können ist bei Koordinaten das Koordinatensystem (z.B. Gauß-Krüger, UTM) oder bei der Höhe die Bezugshöhe (in Deutschland m ü. NN oder m ü. NHN, in Österreich m ü. A.) anzugeben.

## 1.2 Probenahme

Bei der Probenahme ist sicherzustellen, dass die entnommene Probe repräsentativ für das zu untersuchende Wasser ist (DIN 38402-18: 1991, S. 5). Bei der Entnahme der Probe ist darauf zu achten, dass durch Schütteln, Umfüllen usw. die Beschaffenheit des Wassers möglichst unverändert erhalten wird. Dementsprechend ist bei Brunnen oder Grundwassermessstellen abzuwägen, ob der Einsatz einer Pumpe oder eines Schöpfgerätes zweckmäßiger ist. Üblicherweise werden zum Transport und zur Aufbewahrung von Proben PE- oder Glasflaschen verwendet. Für lichtempfindliche Proben sollen Braunglasflaschen verwendet werden. Es ist praktisch und zeitsparend die Probenflaschen im Labor vorzubereiten.

Für hydrochemische Laboranalysen ist die Probe in zwei Flaschen á 100 mL zu trennen. Um die Ausfällung von Kationen zu vermeiden, wird eine Flasche auf einen pH-Wert von unter 2 angesäuert (IAEA n.d.). Bei einem Probenvolumen von 100 mL und einem normal mineralisiertem Wasser sind dazu 0,35 mL einer 16 %igen Salzsäure (HCl) oder 0,3 mL einer 30 %igen Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) ausreichend. Stark mineralisierte Proben müssen stärker angesäuert werden. Zur Analyse von Spurenelementen wird hochreine Salpetersäure bevorzugt. Angesäuerte Flaschen sind zu kennzeichnen. Eine Filterung mit einem 0,45 µm-Filter ist bei getrübbten oder offensichtlich verschmutzten Wässern empfehlenswert (DIN EN ISO 5667-3: 2013, S. 9; IAEA n.d.). Eine Abfüllung ohne Lufteinschlüsse ist nicht erforderlich. Die Proben sollen fest verschlossen, kühl und dunkel transportiert, aufbewahrt und möglichst schnell im Labor untersucht werden (DIN EN ISO 5667-3: 2016). Eine umfangreiche Liste verschiedener Techniken zur Probenkonservierung findet sich in DIN EN ISO 5667-3: 2013 (S. 15-41). Auf die Flaschen wird ein raues, weißes Klebeband befestigt. Darauf werden mit wisch- und wasserfester Farbe die Bezeichnung der Probe, das Datum, der Name des Probenehmers und die elektrische Leitfähigkeit notiert. Dazu haben sich Permanentmarker wie Eddings bewährt. Kugelschreiber, Blei- oder Buntstifte sind ungeeignet. Die Angabe der elektrischen Leitfähigkeit ist erforderlich, um später im Labor zu ermitteln ob, und wenn ja wie stark eine Probe vor der Messung verdünnt werden muss.

Proben zur Analyse stabiler Wasserstoff- und Sauerstoffisotope benötigen weder eine Filterung noch eine Stabilisierung (IAEA n.d.). Allgemein wird ein Probenvolumen von 50 mL empfohlen (IAEA n.d.). Da für einen Messzyklus im CRDS lediglich 0,5 mL benötigt werden, wurden an Quellen und Bächen

Braunglasflaschen mit einem Volumen von 1,75 mL benutzt. Eine Abfüllung ohne Lufteinschlüsse ist wünschenswert allerdings nicht vorgeschrieben. Der Deckel muss allerdings unbedingt luftdicht verschlossen werden, um einen Kontakt der Probe mit der Atmosphäre zu verhindern. Zur Analyse der Isotopenzusammensetzung aus Niederschlägen wurden 0,5 L Braunglasflaschen eingesetzt. Diese sind wie in Abbildung 5 dargestellt an einer in den Boden gerammten Stange befestigt, mit Schildern beklebt und mit einem Trichter versehen worden. Der Standort ist sorgfältig zu wählen, um eine Zerstörung des Aufbaus oder anthropogene Einflüsse (z.B. durch Verkehr oder Beschneigungsanlagen) zu verhindern. Um zu vermeiden, dass Tiere, Laub, kleine Äste oder andere Gegenstände den Trichter verstopfen oder sogar in die Flasche fallen, kann ein engmaschiges Textilnetz oder ein Filter aufgesetzt werden. Dies birgt allerdings das Risiko, dass sich die Regentropfen vernetzen, eine Barriere bilden und nicht in die Flasche abfließen oder dass mehr Niederschlag fällt, als der Filter aufnehmen kann und dadurch Regen überläuft. In beiden Fällen würde der Niederschlag nicht vollständig beprobt. Hier wurde auf eine Filterung verzichtet.

Bei zunehmender Expositionsdauer der Sammelgefäße besteht die Gefahr, dass Sonneneinstrahlung die Probe verdunstet und somit die ursprüngliche Isotopenzusammensetzung des Niederschlages verändert wird. Es gibt verschiedene Ansätze, um die Verdunstung der Probe zu unterbinden. Hier wurde eine einige Millimeter dünne Schicht Paraffinöl in die Flasche gegeben. Aufgrund der geringeren Dichte bildet das Paraffinöl eine Schicht auf dem Wasser und verhindert so den Kontakt zwischen der Probe und der Atmosphäre.



Abb. 5: Sammlung von Niederschlagsproben zur Analyse der Isotopenzusammensetzung im Labor.

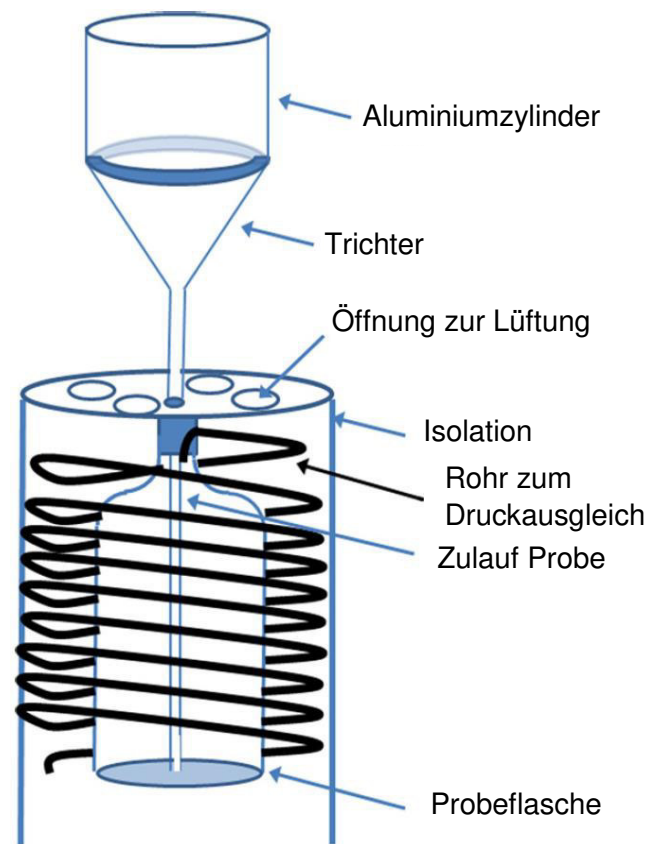


Abb. 6: Aufbau eines ölfreien Probenehmers (verändert nach Gröning et al. 2012).



---

Eine andere gängige Methode basiert auf der Idee, die Wasserfläche, die in Kontakt mit der Atmosphäre steht, möglichst gering zu halten. Gröning et al. (2012) haben beispielsweise einen Probenehmer entwickelt, bei dem die eigentliche Probeflasche durch einen Stopfen verschlossen und von einer Isolation umgeben ist (Abb. 6). Der Ablauf des Trichters durchsticht den Stopfen und endet kurz oberhalb des Flaschenbodens, so dass nach wenigen Millimetern Füllhöhe nur noch die vernachlässigbar geringe Wasserfläche im unteren Teil des Trichters der Atmosphäre ausgesetzt ist. Zum Druckausgleich führt ein anderes Röhrchen vom Flaschenhals außen die Probeflasche umwindend bis etwa zum Flaschenboden. Durch die lange Leitung und die äußere Isolation kann die Verdunstung durch dieses Röhrchen vernachlässigt werden.

### 1.3 Schüttung und Abfluss

Der Abfluss ist bei Oberflächengewässern definiert als ein Wasservolumen, das eine bestimmte Querschnittsfläche in einer bestimmten Zeit passiert und wird meist in  $\text{m}^3/\text{s}$  angegeben (DIN 4049-3: 1994, S. 23). Die Schüttung bezeichnet den Abfluss einer Quelle und wird üblicherweise in L/s angegeben (Adam et al. 2000, S. 184). Die Schüttung einer Quelle und der Abfluss eines Oberflächengewässers sind eines der wichtigsten hydrologischen Merkmale. Das Liter ist zwar keine SI-Einheit, darf jedoch innerhalb des SI verwendet werden (DIN EN ISO 80000-1: 2013, S. 28).

Quellen aus großen Grundwasserreservoirs, Sprudel oder Arteser weisen meist nur geringe Schüttungsschwankungen auf. Besonders Quellen mit kleinen oder oberflächennahen Einzugsgebieten reagieren hingegen direkt auf Änderungen der Witterungsverhältnisse (Hölting & Coldewey 2013, S. 60). Die Schüttung kann auch jahreszeitlichen Schwankungen aufgrund von Wetter, Niederschlag, Schneeschmelze oder Trockenperioden unterliegen. Karstquellen weisen meist die größten Schüttungsraten und –Schwankungen auf. Es wird zwischen perennierenden Quellen, die ganzjährig schütten, und intermittierenden Quellen, die zeitweise trocken fallen, unterschieden.

#### *Direkte Schüttungs- und Abflussmessung*

Hierbei wird das gesamte Wasservolumen mit einem Gefäß während einer definierten Zeitspanne aufgefangen (Gl. 1). Direkte Schüttungs- und Abflussmessungen sind die genaueste Methode, sind aber mit zunehmenden Volumen impraktikabel. Je nach Wasservolumen können unterschiedlich große Behälter wie Messbecher, Eimer oder Tonnen zum Einsatz kommen (Abb. 7). Erfahrungsgemäß sind so Messungen bis 20 L/s möglich. Bei ungefassten Quellen oder Bächen ist manchmal eine gewisse Kreativität erforderlich, um eine Messstelle zu improvisieren. Ziel ist es, einen möglichst großen Anteil des Abflusses an einer Stelle derart zu bündeln, dass dieser mit einem Behälter ohne Verluste aufgefangen werden kann. Werkzeug und geeignete Materialien dazu sind unter anderem Geologenhammer, kleine Schaufeln, Kluftbleche, aufgeschnittene Plastikflaschen, robuste Mülltüten, Boden, Ton, Sand, Steine und Moos (Abb. 8 und 9). Alternativ kann der Abfluss auch mit dicken, dichten Tüten aufgefangen und mit einer Kofferwaage gewogen oder mit einem Messbecher ausgelitert werden. Je nach Ortsverhältnissen kann die Improvisation einer Messstelle einige Zeit in Anspruch nehmen. Der Messvorgang sollte mindestens zweimal wiederholt und der arithmetische Mittelwert gebildet werden. Bei ungünstigen Verhältnissen kann die Schüttung oder der Abfluss nur näherungsweise ermittelt werden.

$$Q = \frac{V}{t}$$

Gl. 1



Abb. 7: Schüttungsmessung mit einer Tonne an den Hintertuxer Thermalquellen, Österreich. Hier wurde eine Schüttung von etwa 17 L/s ermittelt.

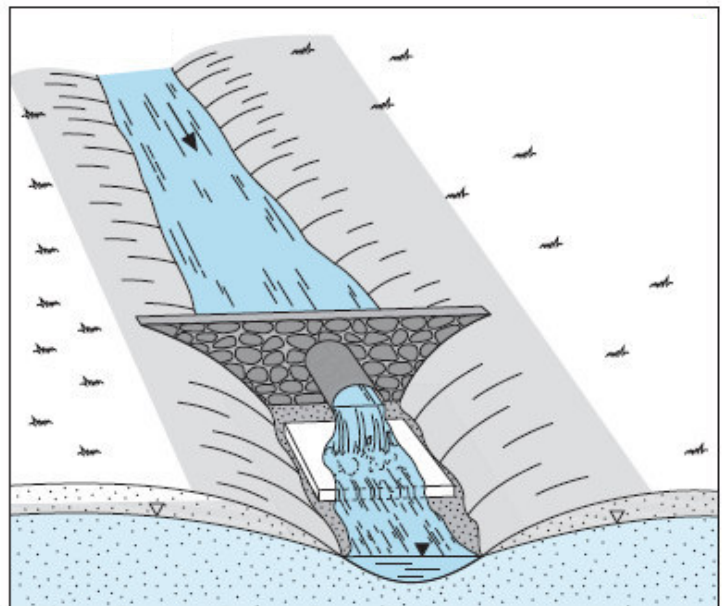


Abb. 8: Improvisation einer Messstelle mit Steinen, tonigem Boden und einer Plastikflasche (linkes Bild). Skizze eines Damms mit kanalisiertem Durchlauf zur Abflussmessung (rechtes Bild, Coldewey & Göbel 2015, S. 39).





Abb. 9: Aufgrund der Nähe zu einem Bach, ist der Abfluss dieser Quelle umgeleitet worden, um ein ausreichendes Gefälle zu erhalten (oberes Bild, alter Ablauf gestrichelte Linie, neuer Ablauf durchgezogene Linie). Um den Ablauf besser auffangen zu können, ist eine Mülltüte in den Damm eingebaut worden (unteres Bild). Vor der Schüttungsmessung ist darauf zu achten, dass sich im aufgestauten Bereich ein gleichmäßiger Wasserstand einstellt.



## Indirekte Schüttungs- und Abflussmessung

Hierbei werden die durchströmte Querschnittsfläche und die Fließgeschwindigkeit ermittelt (Gl. 2). Solche Verfahren sind in der Regel ungenauer als die direkten Messverfahren, da sowohl die Querschnittsfläche als auch die Fließgeschwindigkeit in der Natur variabel und daher nicht exakt zu bestimmen sind. Das eingesetzte Verfahren richtet sich nach der Größe des Gewässers und den örtlichen Gegebenheiten.

Im einfachsten Fall kann an einem gleichmäßigen Bachbett mittels Schwimmkörpern die Geschwindigkeit gemessen werden (Abb. 10). Das Bachbett wird an mehreren Stellen vermessen und ein Mittelwert der Querschnittsfläche gebildet. Die Fließgeschwindigkeit kann grob mit Schwimmkörpern wie Ästen, Blättern, Deckeln von Plastikflaschen, Orangen oder dicker Pappe ermittelt werden. Eine aufwändigere Alternative zur Bestimmung der Fließgeschwindigkeit ist der Einsatz von Markierungsstoffen. Natriumchlorid ist in Bächen für Entfernungen im 10er bis 100er Meterbereich geeignet. Für größere Entfernungen sind Fluoreszenztracer geeignet. So ist die Fließgeschwindigkeit des Rheins in einem spektakulären Versuch auf einer Länge von 680 km mit Rhodamin WT untersucht worden (Käss 2004, S. 36/521; Leibundgut & Wiesner 1992).

$$Q = A \cdot v = A \cdot \frac{L}{t} \quad \text{Gl. 2}$$

$$Q = \sum_1^n A_n \cdot v_n = \sum_1^n \frac{H_n \cdot H_{n+1}}{2} \cdot B_n \cdot v_n \quad \text{Gl. 3}$$

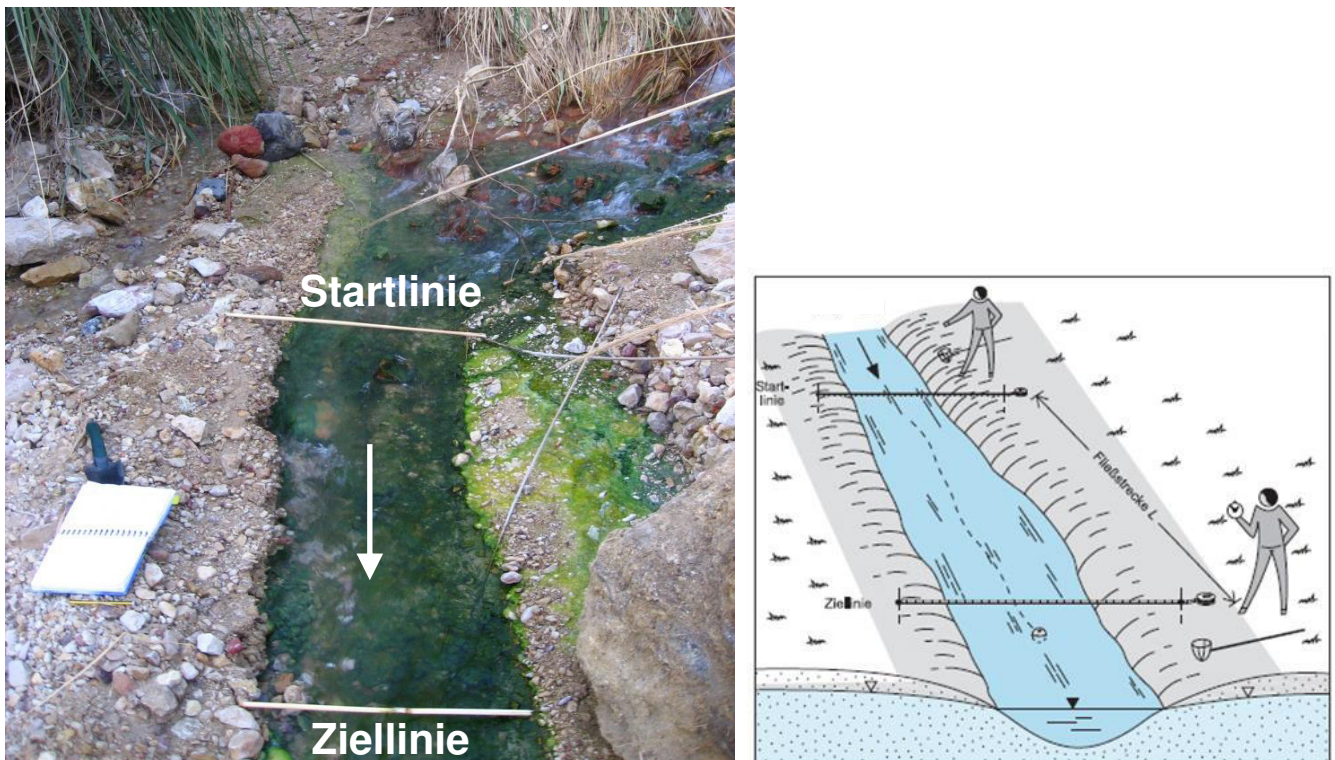


Abb. 10: Ermittlung der Fließgeschwindigkeit zwischen Start- und Ziellinie in einem gleichmäßigen Bachbett (links) und Skizze des Messvorganges (rechts, aus Coldewey & Göbel 2015, S. 42).



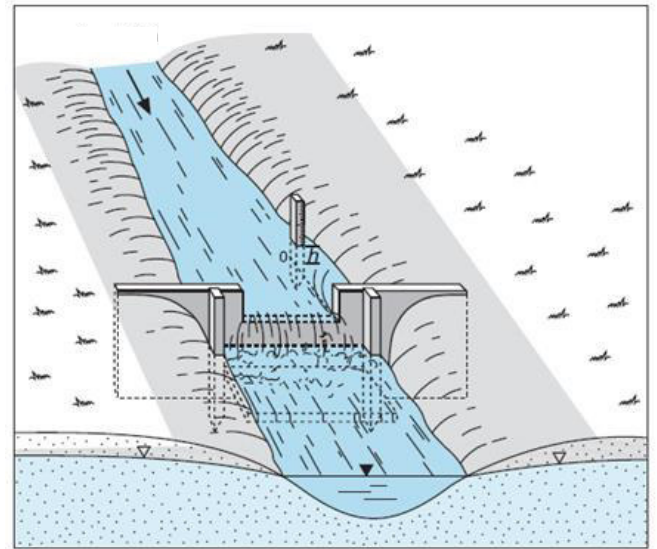


Abb. 11: Beispiel eines Messwehres an der Sulzenalmquelle im Floitengrund, Österreich (links) und Prinzipskizze zum Bau eines Messwehres (rechts, aus Coldewey & Göbel 2015, S. 44).

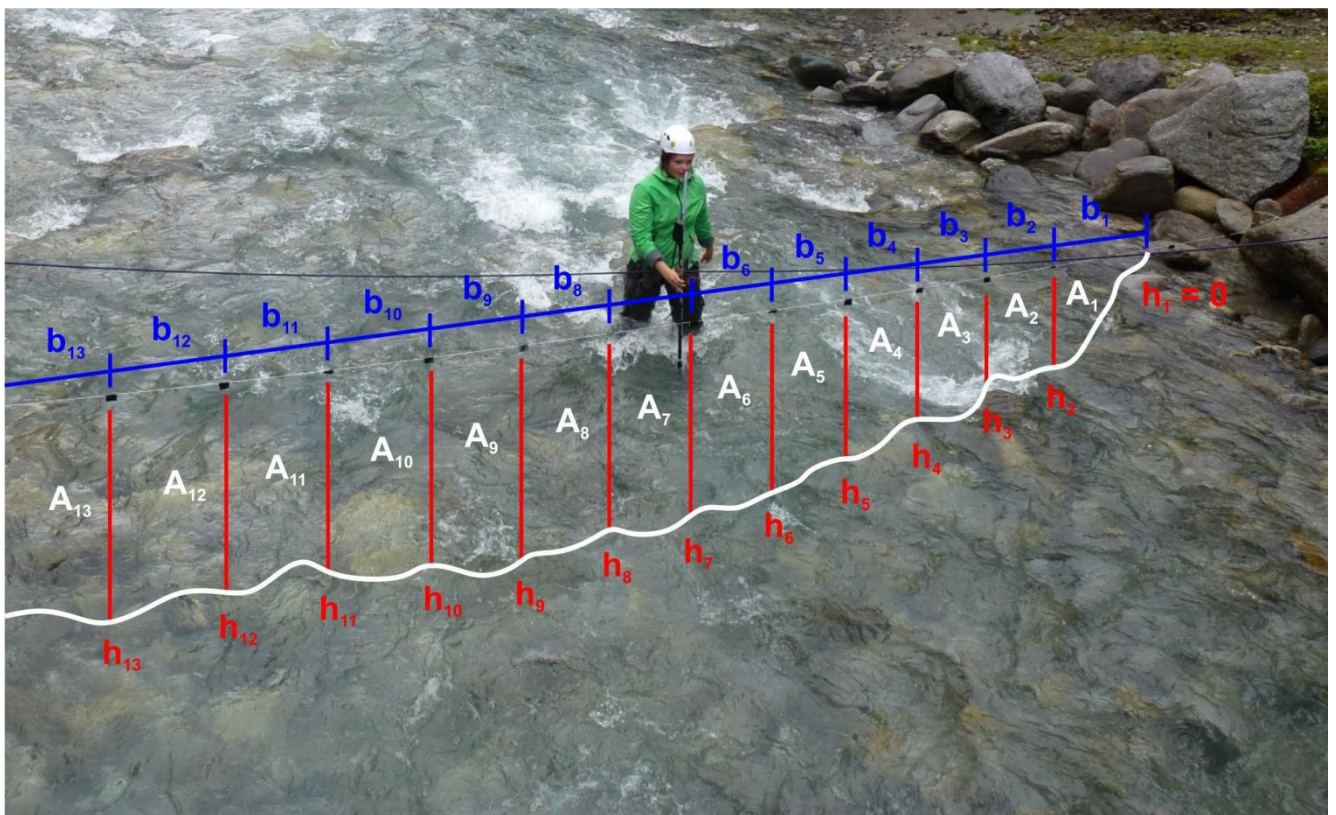


Abb. 12: Abflussbestimmung mit einem hydrometrischen Messflügel im Floitenbach, Österreich. Die Einteilung der Segmente ist schematisch dargestellt.

---

An kleinen Bächen kann durch den Bau eines Messwehres die Querschnittsfläche an jener Stelle definiert werden (Abb. 11). An großen Bächen oder kleinen Flüssen, wo der händische Bau eines Wehres nicht möglich ist, wird der Querschnitt vermessen. Um die variable Fließgeschwindigkeit besser zu berücksichtigen, wird der Querschnitt in gleich breite Abschnitte geteilt (Abb. 12). Die Fließgeschwindigkeit wird in der Mitte jedes Segmentes mit einem hydrometrischen Messflügel etwa in 60 % der Gesamtwassertiefe gemessen, da hier eine repräsentative Geschwindigkeit vorliegen soll (Coldewey & Göbel 2015, S. 50). Ab einer Wassertiefe von 80 cm empfiehlt sich eine Zwei-Punkt-Messung in 20 % und 80 % der Gesamtwassertiefe und die Bildung eines Mittelwertes pro Segment (Coldewey & Göbel 2015, S. 51). Da die händische Berechnung aufwendig ist (Gl. 3), wurde eine Excel-Tabelle zur Abflussberechnung erstellt. Weitere Methoden zur Abflussmessung werden ausführlich von Morgenschweis (2010) behandelt. In der Quellstube gefasster Quellen sind häufig Möglichkeiten zur Schüttungsmessung, wie zum Beispiel ein Thomson-Dreieckswehr, eingebaut. In diesem Zusammenhang häufig benötigte Formeln findet sich bei Grombach et al. (2000, S. 957 ff.) und Maniak (2010, S. 56 ff.).

#### 1.4 Wassertemperatur

Die Temperatur ist eines der wichtigsten Kenngrößen eines Wassers, da viele andere Eigenschaften temperaturabhängig sind. Die Temperatur wird in Grad Celsius (°C) angegeben. Grad Celsius ist eine von Kelvin abgeleitete SI-Einheit. Zur Umrechnung gilt (DIN EN ISO 80000-5: 2013, S. 5/6):

Grad Celsius  $1\text{ }^{\circ}\text{C} = 1\text{ K}$

Celsius-Temperatur  $T\text{ (}^{\circ}\text{C)} + 273,15 = T\text{ (K)}$

Mit verschiedenen mechanischen, elektrischen und optischen Messverfahren kann die Temperatur ermittelt werden (DIN 38404-4: 1976). Eine gute Übersicht und Einführung zur Temperaturmesstechnik findet sich in Testo (2013). Klassische Gas- oder Flüssigkeitsthermometer – wie Quecksilber- oder Alkoholthermometer – nutzen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der jeweiligen Materialien. Solche Thermometer sind aufgrund ihrer Fragilität in der Regel für den Einsatz im Gelände nicht geeignet. Die unelastische Streuung von Licht an Atomen oder Molekülen, der sogenannte Raman-Effekt, wird zur optischen Temperaturmessungen in Glasfasern verwendet. Ein Glasfaserthermometer liefert orts aufgelöste Messwerte, weswegen solche Thermometer zum Beispiel in Bohrung eingesetzt werden (Lehr & Sass 2014). Ein kontaktloses Messverfahren zur Temperaturbestimmung ist die Erfassung der Wärmestrahlung, zum Beispiel mit Wärmebildkameras. Solche Verfahren werden vor allem in der Fernerkundung eingesetzt. Hier wurde eine Wärmebildkamera testweise eingesetzt, um im Winter Wasseraustritte in einer Klamm zu kartieren (Abb. 13). In Kombination mit Drohnen könnten sich neue, interessante Möglichkeiten zur Erkundung thermischer Anomalien an der Erdoberfläche ergeben.

Andere Messverfahren beruhen auf unterschiedlichen elektrischen Effekten. Thermoelemente lösen Spannungen aus, die von der Temperaturdifferenz abhängig sind. Bei Leitern oder Halbleitern wird der temperaturabhängige elektrische Widerstand zur Temperaturbestimmung ausgenutzt. In den hier eingesetzten Leitfähigkeits-, pH-, Redox- und Sauerstoff-Sonden der Firmen WTW und HACH (WTW 2004, HACH 2006) sind Heißleiter, auch NTC-Thermistoren genannt, enthalten (Abb. 14). Diese erfassen die Wassertemperatur und geben den jeweiligen Kennwert temperaturkorrigiert bezogen auf eine Referenztemperatur, meist 25 °C, an. Da die elektrische Leitfähigkeit von diesen Kennwerten der



Kennwert mit der stärksten temperaturabhängig ist, wird hier stets die Wassertemperatur angegeben, wie sie mit dem NTC-Thermistor der Leitfähigkeits-Elektrode detektiert worden ist (WTW 2009, S. 6). Die Genauigkeit der Temperaturmessfühlers wird von WTW mit  $\pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$  (WTW 2009a, S. 7) und von HACH mit  $\pm 0,3\text{ }^{\circ}\text{C}$  (HACH, 2006, S. 11/12) angegeben.

In offenen Gewässern wird die Temperatur vor allem von der Jahreszeit, der Höhenlage und dem Wetter bestimmt. Die wichtigsten Einflussfaktoren der Grund- und Quellwassertemperatur sind die Tiefe und Beschaffenheit des Reservoirs, der geothermische Gradient, die Verweilzeit im Untergrund und das Einzugsgebiet. Die Wassertemperatur von Thermalquellen ist gegenüber der örtlichen Jahresmitteltemperatur deutlich erhöht. Erhöhte Temperaturen kommen zustande, indem Thermalwasser Störungen oder andere natürliche oder künstliche Aufstiegswege nutzt, um an der Erdoberfläche auszutreten. Die Temperaturverluste sind dabei am geringsten, wenn große Wassermengen bei geringer oberflächennaher Verdünnung schnell aufsteigen.

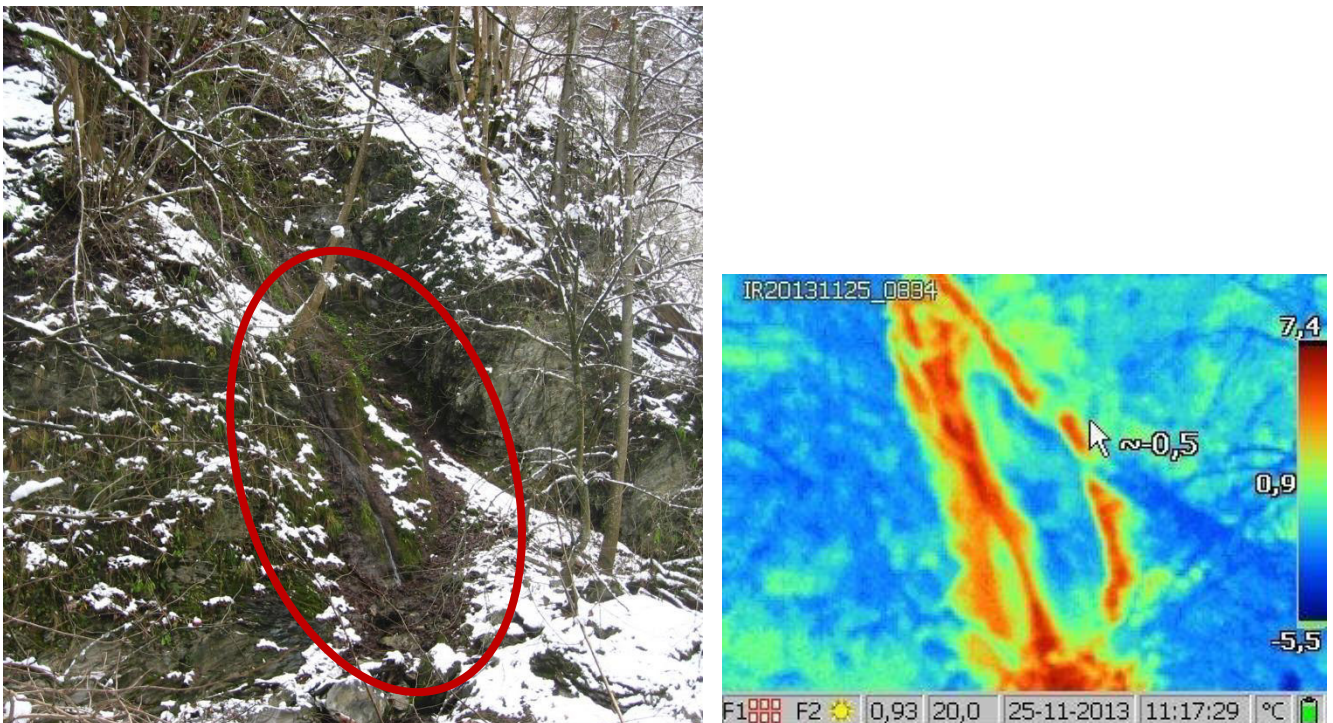


Abb. 13: Kartierung von Wasseraustritten in der Tuxbachklamm, Österreich. Im Winter sind die durch das Wasser hervorgerufenen Temperaturunterschiede deutlich detektierbar.

## 1.5 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit ist ein Maß für die Fähigkeit von Materialien elektrischen Strom zu leiten. Reines, entionisiertes Wasser wirkt wie ein schlechter Isolator. Die Eigendissoziation bewirkt, dass Wasser geringfügig elektrischen Strom leiten kann (Tab. 3). Die elektrische Leitfähigkeit steigt mit zunehmender Ionenkonzentration. Daher ist die elektrische Leitfähigkeit ein geeigneter Summenparameter zur Abschätzung der Gesamtmineralisation eines Wassers.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit ist mit robusten Sonden der Firma WTW (WTW 2009a) und HACH (HACH 2006) schnell und einfach möglich (Tab. 1). Das Messprinzip basiert auf dem

Ohm'schen Gesetz. An beiden Seiten des Sondenschlitzes wird eine Wechselspannung angelegt (Abb. 14), eine Gleichspannung würde Polarisierungseffekte hervorrufen. Durch die an beiden Seiten des Sondenschlitzes angeordneten Stromelektroden kann nun ein Strom fließen, der proportional zu den im Wasser gelösten Ionen ist. Ist die Zellenkonstante bekannt, die sich für jeden Bautyp aus dem Abstand der Elektroden und deren Querschnittsfläche bestimmen lässt, kann die elektrische Leitfähigkeit berechnet werden (Hölting & Coldewey 2013, S. 161/162).



Abb. 14: Aufbau und Funktion einer Sonde zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit. 1: Spannungselektrode (innerer Ring), 2: Stromelektrode (äußerer Ring), 3: NTC-Thermistor, 4: Schaft und 5: Sondenabschluss; die Bauteile 1 und 2 sind auch auf der anderen Seite des Schlitzes vorhanden (WTW 2009a, S. 4).

Da die elektrische Leitfähigkeit auch temperaturabhängig ist, erfasst ein NTC-Thermistor die Fluidtemperatur (Abb. 14). Die elektrische Leitfähigkeit wird automatisch auf eine Referenztemperatur – bei den hier eingesetzten Geräten kann zwischen 20 und 25 °C gewählt werden – umgerechnet. In der DIN EN 27888 (1993, S. 11) ist die Angabe der elektrischen Leitfähigkeit bezogen auf 25 °C vorgeschrieben. Sollte die elektrische Leitfähigkeit ohne Temperaturkorrektur gemessen worden sein, kann diese nachträglich anhand von Formeln oder Tabellen zum Beispiel nach DIN EN 27888 (1993, S. 9) umgerechnet werden.

Die elektrische Leitfähigkeit von Wässern kann in der Natur um fünf Größenordnungen variieren (Tab. 3). Hier wurden minimal 4  $\mu\text{S}/\text{cm}$  in einem Hochgebirgsbach in den Alpen nach einem Starkregenereignis und maximal 126  $\text{mS}/\text{cm}$  in der Thermalsole Bad Soden-Salmünsters festgestellt. Daher kommt diesem Kennwert bei der Untersuchung der Genese und Herkunft von Wässern eine große Bedeutung zu. Die elektrische Leitfähigkeit kann auch dazu benutzt werden, um die Richtigkeit von Ionenbilanzen zu überprüfen (Abschnitt 3.2).

Tab. 3: Elektrischen Leitfähigkeit unterschiedlicher Wässer und Wassertypen (mit Ergänzungen zusammengestellt aus Mattheß 1994, S. 93 und Hölting & Coldewey 2013, S. 162).

Wassertyp	Elektrische Leitfähigkeit ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
Entionisiertes Wasser	0,05 - 50
Regenwasser außerhalb von Städten	5 - 30
Oberflächennahes Grundwasser	30 - 2.000
Trinkwasser (Grenzwert TrinkwV 2001)	2.790
Mineralwasser	750 - 7.500
Brackwasser	5.000 - 20.000
Meerwasser	45.000 - 55.000
Sole Wasserwirtschaft / Bergbau	> 20.000 / > 82.750



## 1.6 Salinität

Die Salinität ist ein Maß für den Salzgehalt eines Wassers. In der Natur sind hohe Salinitätswerte hauptsächlich auf das gut lösliche Natriumchlorid zurückzuführen (DIN 4049-2: 1990, S. 6). Die Salinität wird mit der Leitfähigkeitssonde unter Nutzung desselben Messprinzips bestimmt. Da undissoziierte Inhaltsstoffe in den meisten Fällen einen unbedeutend geringen Anteil am Lösungsgehalt ausmachen, wird oft die Salinität vereinfachend dem Gesamtlösungsgehalt fester Bestandteile gleichgesetzt.

Wie die elektrische Leitfähigkeit ist die Salinität ein Summenparameter, der einen einfachen Vergleich verschiedener Wässer zulässt und bei der Interpretation der Herkunft und Genese eines Wassers hilfreich ist (Tab. 4). Bei Grundwässern beeinflussen die Grundwasserneubildungsrate, die Petrologie des Reservoirs, die Zirkulationstiefe, die Fließgeschwindigkeit und die Verweilzeit bzw. das Alter die Salinität. In Oberflächengewässern ist die Salinität abhängig von Zu- und Abflüssen sowie von der Niederschlags- und Verdunstungsrate.

Tab. 4: Vergleich der Salinität von Meerwasser mit der Salinität deutscher Thermalwässer.

Gewässer	Salinität (‰)	
Ostsee	1 - 15	
Atlantik, Indik, Pazifik	34,5 - 35,5	
Mittelmeer	37	
Totes Meer	330	
(Tiefe) Thermalwässer	Salinität (‰)	Zitat
Molassebecken		
-Bayern	1 - 13	Birner et al. (2011, S. 296)
-Baden-Württemberg	0,4 - 74	Stober (2014, S. 8-11)
Bad Nauheim	28 - 34	Schäffer & Sass (2016, S. 312)
Oberrhingraben	18 - 127	Stober & Bucher (2015, S. 474)
Bad Soden-Salmünster	101 - 107	Schäffer et al. (in review)
Norddeutsches Becken	10 - 326	Wolfgramm et al. (2011, S. 179)

## 1.7 pH-Wert

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der Aktivität der Oxoniumionen – früher Hydroniumionen genannt – dividiert durch die Standardkonzentration (Gl. 4). Bei gelösten Ionen wird das Massenwirkungsgesetz nicht exakt eingehalten, weil sich die Ionen aufgrund ihrer Ladung gegenseitig beeinflussen (Mortimer & Müller 2001, S. 294/300). Die Anziehungskräfte täuschen eine geringere Zahl dissoziierter Moleküle vor. Um diesen Effekt zu korrigieren wird die Aktivität verwendet. In reinem Wasser und verdünnten Lösungen kann in guter Näherung die Aktivität der Konzentration gleichgesetzt werden.

$$pH = -\log \frac{\alpha(H_3O^+)}{1 \text{ mol/L}} \approx -\log \frac{c(H_3O^+)}{1 \text{ mol/L}}$$

Gl. 4

Tab. 5: Vergleich typischer pH-Bereiche verschiedener Wässer und deutscher Thermalwässer.

Wasser	typischer pH-Bereich (-)	
Sodaseen	8 - 10	
Meerwasser	7,5 - 8,4	
Trinkwasser (TrinkwV 2001)	6,5 - 9,5	
Kalkhaltiger Grundwasserleiter	6,5 - 9,0	
Mineralwasser	4,5 - 6,7	
Regenwasser	5,6	
Saurer Regen	3,5 - 5,6	
Moorwasser	3,5 - 4,0	
Wasser aus Vulkanseen oder mit gelösten Sulfiden	bis -2	
(Tiefe) Thermalwässer	Salinität (‰)	Zitat
Molassebecken -Bayern	6,4 - 7,5	Birner et al. (2011, S. 296) Stober (2014, S. 8-11)
-Baden-Württemberg	5,5 - 12,2	
Bad Soden-Salmünster	6,1 - 6,2	Schäffer et al. (in review)
Bad Nauheim	6,0 - 6,3	Schäffer & Sass (2016, S. 312)
Oberrheingraben	5,0 - 7,2	Stober & Bucher (2015, S. 474)
Norddeutsches Becken	4,9 - 7,7	Wolfgramm et al. (2011, S. 179)

Der pH-Wert wird hier potenziometrisch mit einer Einstabmesskette bestimmt, die aus einer Referenzelektrode und einer Messelektrode zusammengesetzt ist (Abb. 15). Die Referenzelektrode besteht aus Silber-Silberchlorid (Ag/AgCl) in die zur Pufferung des pH-Wertes eine dreimolare Kaliumchloridlösung (KCl) enthalten ist. Die Referenzelektrode ist über ein Diaphragma in elektrischen Kontakt mit der Probe und liefert ein konstantes elektrisches Potenzial. Dadurch ist das elektrische Potenzial der Messelektrode nur noch von der Oxoniumionenaktivität an der Glaswand abhängig. Dieser pH-Sondentyp muss mit einer Zwei- oder Dreipunktkalibrierung geeicht werden. Dazu werden Standardlösungen mit einem pH-Wert von 4,01, 7,00 oder 10,01 verwendet. Erfahrungsgemäß ist eine wöchentliche Kalibrierung sinnvoll.

Der pH-Wert wird u.a. durch Redoxreaktionen, das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht (Abschnitt 1.10) und die Inhaltsstoffe des Wassers. Die Löslichkeit vieler Ionen ist ihrerseits abhängig vom pH-Wert. In der Natur kommen in der Regel pH-Werte zwischen 3 und 9 vor (Tab. 5).



Abb. 15: Aufbau und Funktion einer Einstabmesskette zur Bestimmung des pH-Wertes. 1: Messelektrode (Glaselektrode), 2: Referenzelektrode (Bezugselektrode), 3: Diaphragma und 4: Schaft (verändert aus WTW 2010, S. 5).

### 1.8 Redoxspannung

Die Redoxspannung, früher auch als Redoxpotenzial bezeichnet, ist ein Maß für den reduzierenden oder oxidierenden Charakter eines Wassers. Die Redoxspannung ist abhängig von Temperatur, pH-Wert, Druck und der Aktivität von Substanzen, die an Redoxreaktionen beteiligt sind, zum Beispiel Sauerstoff, Nitrat, Nitrit, Ammonium, Mangan, Eisen, Sulfat, Sulfid oder Wasserstoff (Tab. 6).

Tab. 6: Einige wichtige Redoxreaktionen im Grundwasser in Abhängigkeit ihrer Redoxspannung (verändert aus Hölting & Coldewey 2013, S. 156).

Prozess	$E_H$ (mv)	Redoxreaktion
Sauerstoff-Aufnahme	> 400	$O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightleftharpoons 2 H_2O$
		$O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \rightleftharpoons 4 OH^-$
Nitrat-Reduktion	+600 bis +300	$NO_3^- + 4 H^+ + 3 e^- \rightleftharpoons NO + 2 H_2O$
		$NO_3^- + 10 H^+ + 8 e^- \rightleftharpoons NH_4^+ + 3 H_2O$
		$NO_3^- + H_2O + 2 e^- \rightleftharpoons NO_2^- + 2 OH^-$
		$NO_3^- + 6 H_2O + 8 e^- \rightleftharpoons NH_3 + 9 OH^-$
Mangan-Reduktion	+500 bis +220	$Mn^{3+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$
		$Mn(OH)_3 + e^- \rightleftharpoons Mn(OH)_2 + OH^-$
Eisen-Reduktion	+400 bis +180	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$
		$Fe(OH)_3 + e^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + OH^-$
Sulfat-Reduktion	+100 bis -200	$SO_4^{2-} + 4 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$
		$SO_4^{2-} + 8 H^+ + 8 e^- \rightleftharpoons S^{2-} + 4 H_2O$
Methan-, Sulfid- und Wasserstoffbildung	< 0	$2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_2$
		$S^0 + 2 e^- \rightleftharpoons S^{2-}$

Bei Redoxreaktionen entsteht ein elektrisches Potenzial, das anhand der Spannung ermittelt wird. Die Bestimmung der Redoxspannung erfolgt nach demselben Prinzip der pH-Messkette. Statt einer Glaselektrode wird hier eine Platinelektrode eingesetzt, die an ihrem unteren Ende mit der zu messenden Flüssigkeit in direktem Kontakt steht (Abb. 16). Die von einer dreimolaren Kaliumchloridlösung (KCl) umgebene Platinelektrode, fungiert als Elektronendonator oder -Akzeptor. Zum Druckausgleich muss der Verschluss der Nachfüllung während des Messvorganges geöffnet sein. Die gemessene Redoxspannung ist vom Material der Elektrode abhängig und wird auf eine Bezugslektrode, per Definition die Normal-Wasserstoffelektrode, umgerechnet (Gl. 5). Die Referenzspannung ist material- und temperaturabhängig und wird in Normen oder von den jeweiligen Herstellern angegeben (Tab. 7, DIN 38404-6: 1982, S. 6, WTW 2008, S. 5). In der hier verwendeten Excel-Tabelle erfolgt diese Umrechnung automatisch.

Zur Klassifizierung der reduzierenden Eigenschaften eines Wassers kann der rH-Wert, der negative dekadische Logarithmus des Wasserstoffpartialdruckes, verwendet werden (Tab. 8). Der rH-Wert kann auch vom  $E_H$ -Wert, der Nernst-Spannung und dem pH-Wert abgeleitet werden (Gl. 6). In Computerprogrammen wie PHREEQC, Geochemist's Workbench oder Aqion wird anstelle der Redoxspannung häufig der pE-Wert verwendet. Der pE-Wert ist der dekadische Logarithmus der „Elektronenaktivität“ (Hörling & Coldewey 2013, S. 159) und kann ebenfalls aus dem  $E_H$ -Wert und der Nernst-Spannung berechnet werden (Gl. 7).

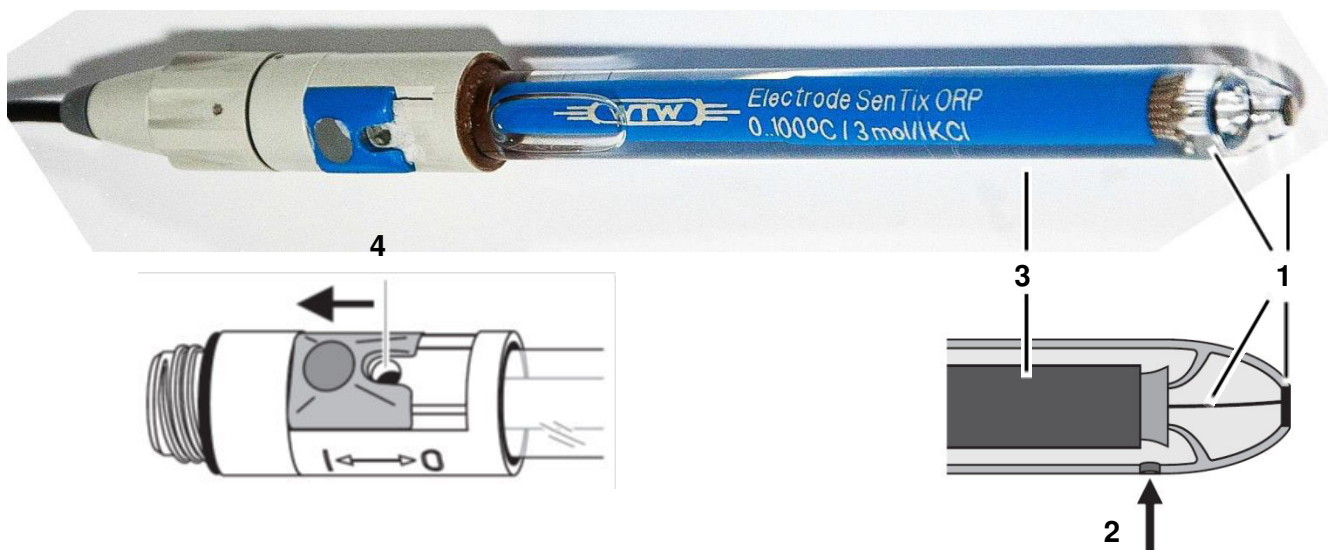


Abb. 16: Aufbau und Funktion einer Sonde zur Bestimmung der Redoxspannung. 1: Messelektrode (Platinelektrode), 2: Keramik-Diaphragma, 3: Schaft und 4: Nachfüllöffnung des Elektrolyts, hier eine KCl-Lösung (verändert aus WTW 2008, S. 4/5).

$$E_H = U_M + U_R \quad \text{Gl. 5}$$

$$rH = -\lg p(H_2) = 2 \cdot \left( \frac{E_H}{E_N} + pH \right) \quad \text{Gl. 6}$$

$$pE = \frac{E_H}{E_N} \quad \text{Gl. 7}$$

Tab. 7: Referenzspannung für verwendete Redoxsonden der Firmen WTW und HACH (DIN 38404-6: 1982, S. 6, WTW 2008, S. 5) und temperaturabhängige Nernst-Spannung (Hölting & Coldewey 2013, S. 154).

$T_{\text{H}_2\text{O}}$ (°C)	$U_{\text{R}}$ (mv)	$E_{\text{N}}$ (mV)
0	224	54,20
5	221	55,19
10	217	56,18
15	214	57,17
20	211	58,16
25	207	59,16
30	203	60,15
35	200	61,14
40	196	62,13
45	192	63,12
50	188	64,12
55	184	65,11
60	180	66,10
65	176	67,09
70	172	68,08

Tab. 8: Einteilung der Redox-Wirkung von Wässern anhand des rH-Wertes (Hölting & Coldewey 2013, S. 159).

rH (-)	Redox-Wirkung
0 - 9	stark reduzierend
9 - 17	vorwiegend schwach reduzierend
17 - 25	indifferente Systeme
25 - 34	vorwiegend schwach oxidierend
34 - 42	stark oxidierend

In der DIN 38404-6 (1984, S. 5) wird gefordert, dass die Redoxspannung eine Minute lang weniger als 1 mV schwanken soll, bevor ein Messwert notiert wird. Die Einstellung eines derart konstanten Messwertes kann erfahrungsgemäß bis zu 30 Minuten beanspruchen. Diese Anforderung ist bei Geländemessungen kaum praktikabel, da für den Messvorgang meistens weniger Zeit zur Verfügung steht. Je nach Messdauer und Schwankung der Redoxspannung ist daher bei Messungen im Gelände von Messfehlern von mindestens  $\pm 5$  mV auszugehen.

Jede Redoxreaktion weist eine bestimmte elektrische Spannung auf. Redoxreaktionen können anhand ihrer Spannungshöhe – daher der frühere Begriff Redoxpotenzial – zu einer Spannungsreihe geordnet werden (Adam et al. 2000, S. 187). Im Grundwasser ist ausgehend von einem stark oxidierenden zu einem reduzierenden Milieu eine Abfolge von Redoxreaktionen zu beobachten (Tab. 6). Dabei ist zu beachten, dass sich oft mehrere Reaktionen überlagern und dass sich Reaktionspaar meistens nicht im Gleichgewicht befinden. Deswegen können aufgrund der gemessenen Redoxspannung keine Rückschlüsse auf genaue Stoffkonzentrationen erfolgen.

Zur Darstellung der Stabilität oder der Konzentration bestimmter Spezies oder Phasen werden pe/pH- oder pH/ $E_{\text{H}}$ -Diagramme verwendet (Abb. 17, Abb. 18). Dabei muss angegeben werden, unter welchen Temperatur-, Druck- und Konzentrationsbedingungen das jeweilige Diagramm gültig ist. Auch lässt sich mit einem einfachen pH/ $E_{\text{H}}$ -Diagramm eine grobe Klassifikation eines Wassers vornehmen (Abb. 19).

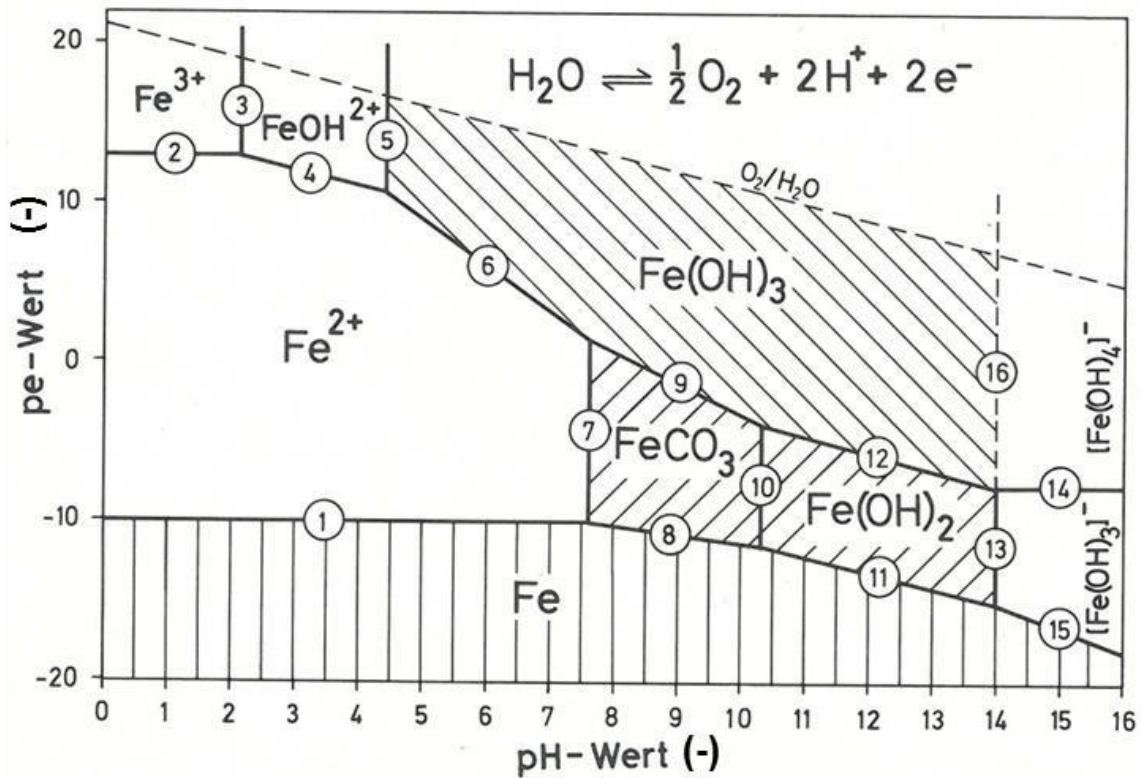


Abb. 17: Beispiel eines pe-pH-Diagrammes für Eisenspezies bei 25 °C, 100 kPa, einer Gesamteisenkonzentration von 0,01 mmol/L und einer Gesamtcarbonatkonzentration von 2 mmol/L (verändert aus Sontheimer et al. 1980, S. 116/117). Bei schraffierten Flächen handelt es sich um feste Phasen. Die Gleichgewichtsreaktionen sind in Tab. 9 dargestellt.

#	Gleichgewichtsreaktion
1	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2 e^{-}$
2	$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^{-}$
3	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^{+}$
4	$\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^{-} \rightleftharpoons \text{FeOH}^{2+} + e^{-}$
5	$\text{Fe(OH)}_3 \rightleftharpoons \text{FeOH}^{2+} + 2 \text{OH}^{-}$
6	$\text{Fe}^{2+} + 3 \text{OH}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_3 + e^{-}$
7	$\text{FeCO}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$
8	$\text{Fe} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{FeCO}_3 + 2 e^{-}$
9	$\text{FeCO}_3 + 3 \text{OH}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_3 + e^{-} + \text{CO}_3^{2-}$
10	$\text{FeCO}_3 + 2 \text{OH}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_2 + \text{CO}_3^{2-}$
11	$\text{Fe} + 2 \text{OH}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_2 + 2 e^{-}$
12	$\text{Fe(OH)}_2 + \text{OH}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_3 + e^{-}$
13	$\text{Fe(OH)}_2 + \text{OH}^{-} \rightleftharpoons (\text{Fe(OH)}_3)^{-}$
14	$(\text{Fe(OH)}_3)^{-} \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_3 + e^{-}$
15	$\text{Fe} + 3 \text{OH}^{-} \rightleftharpoons (\text{Fe(OH)}_3)^{-} + 2 e^{-}$
16	$\text{Fe(OH)}_3 + \text{OH}^{-} \rightleftharpoons (\text{Fe(OH)}_4)^{-}$

Tab. 9:

Gleichgewichtsreaktionen von Eisenspezies (verändert aus Sontheimer et al. 1980, S. 118).

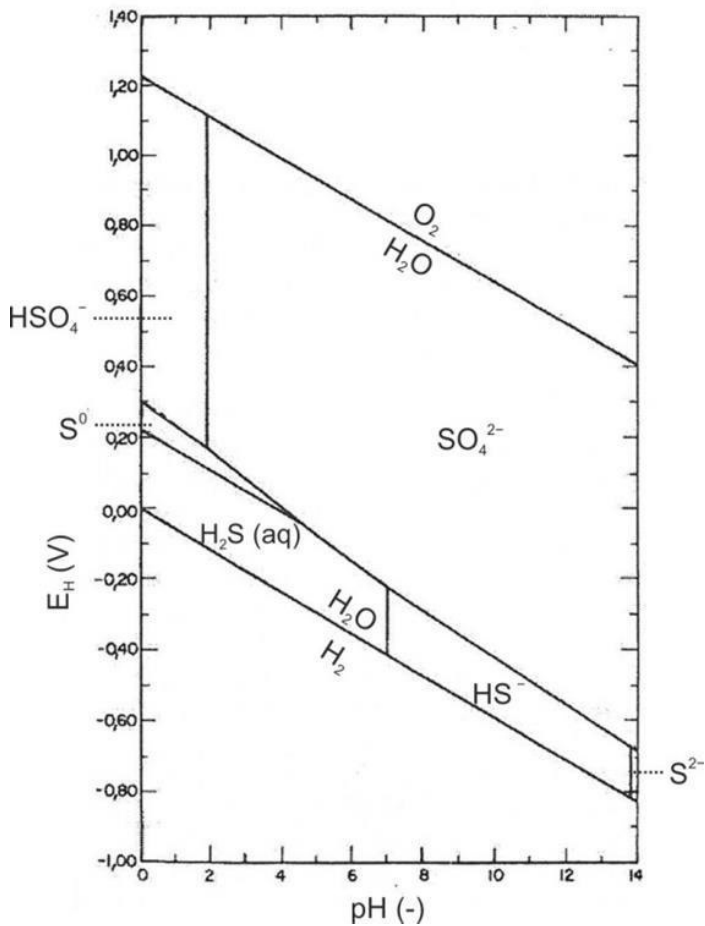
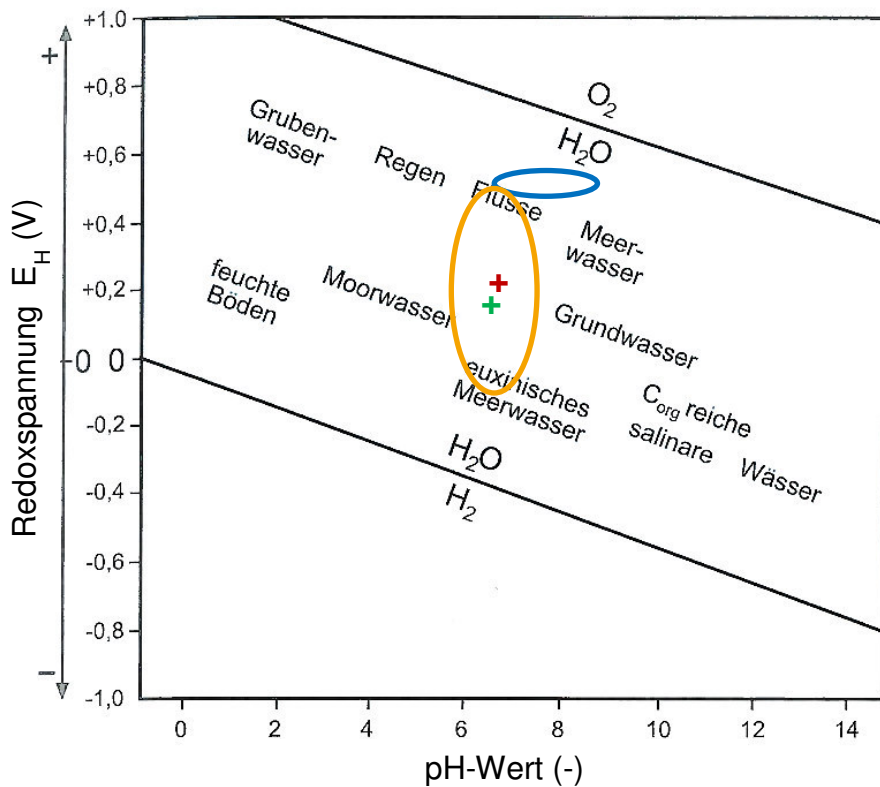


Abb. 18:  
 Beispiel eines pH/ $E_H$ -Diagrammes für Schwefelspezies bei 25 °C, 101,3 kPa, und einer Gesamtschwefelaktivität von 1 mmol/L (verändert aus Mattheß 1994, S. 321).



**Thermalwässer**

- + Bad Nauheim (Schäffer & Sass 2016, S. 312)
- + Bad Soden-Salmünster (Schäffer et al. in review)
- Jordanien (Schäffer & Sass 2014, S. 173-175)

**Grundwässer**

- Tuxertal (Sass et al. 2016, S. 151)

Abb. 19: Einfaches eines  $E_H$ -pH-Diagramm zur groben Einteilung von Wässern mit einigen Beispielen (verändert aus Hölting & Coldewey 2013, S. 157).



## 1.9 Sauerstoffgehalt und Sauerstoffsättigung

Der Sauerstoffgehalt ist die in einem Wasser gelöste Konzentration an Sauerstoff. Diese ist unter anderem von der Temperatur, dem Druck und dem Lösungsgehalt anderer Gase abhängig. Der Sauerstoffgehalt gibt Hinweise auf oxidierende oder reduzierende Verhältnisse in einem Grundwasser. Bezogen auf die Temperaturbedingungen vor Ort kann auch eine Sauerstoffsättigung in % gemessen werden.

Derzeit werden auf dem Markt Sonden mit verschiedenen Messverfahren angeboten. Hier wurden Sonden mit dem elektrochemischen Verfahren (DIN EN ISO 5814: 2013) und mit dem optischen Sensorverfahren (DIN ISO 17289: 2014) eingesetzt.

Die elektrochemische Sauerstoffsonde besteht aus einer Goldelektrode als Kathode, einer Bleielektrode als Anode und einem Elektrolyten bestehend aus einer Kaliumhydroxid (KOH)-Lösung (Abb. 20). Das zu messende Wasser steht durch eine gasdurchlässige Membran in Kontakt mit der Goldelektrode. Ein elektrisches Potenzial wird durch die Sonde selbstständig aufgebaut und verursacht die Reduktion des Sauerstoffs an der Kathodenoberfläche. Dadurch fließt ein elektrischer Strom, der bei gegebener Temperatur proportional zum Sauerstoffpartialdruck ist. Die Temperatur wird mit einem NTC-Thermistor ermittelt und automatisch zur Korrektur des gemessenen Sauerstoffgehaltes herangezogen.

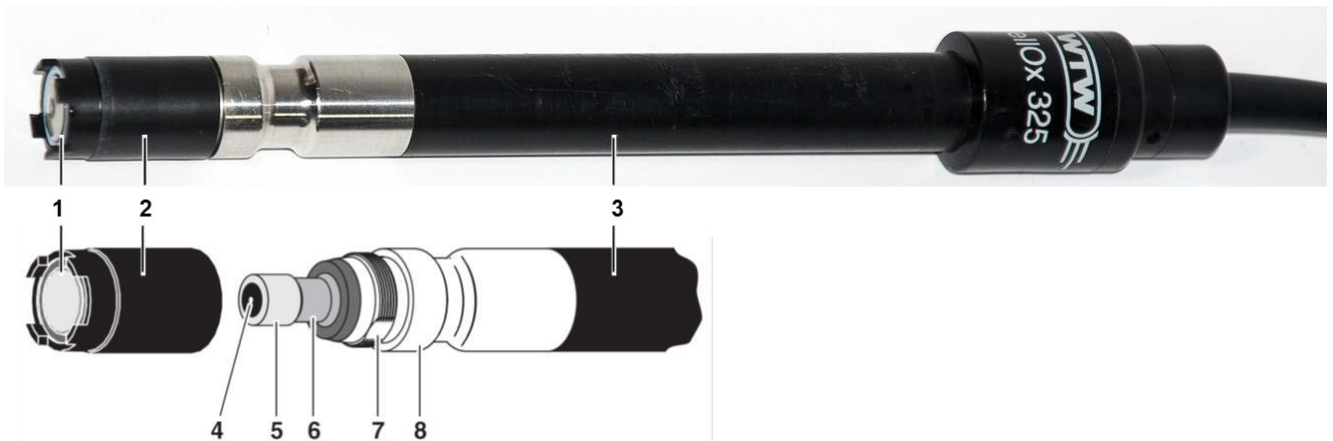


Abb. 20: Aufbau und Funktion einer elektrochemischen Sauerstoffsonde. 1: Gasdurchlässige Membran, 2: Membrankopf gefüllt mit Elektrolytlösung, 3: Schaft, 4: Goldelektrode (Kathode), 5: Isolator, 6: Bleielektrode (Anode), 7: Entlüftungsfläche und 8: NTC-Thermistor (verändert aus WTW 2009b, S. 4).

Die optische Sauerstoffsonde besteht aus einer LED, einer Referenz-LED, einer Sensorkappe mit einem Luminophor und einer Fotodiode (Abb. 21). Die LED emittiert Licht einer bestimmten Wellenlänge in Richtung der Sensorkappe, in der der Luminophor angeregt wird. Der Luminophor emittiert langwelligeres Licht, das von der Fotodiode aufgefangen wird. Die Fotodiode erfasst die Phasenverschiebung oder Abklingzeit des Lichtes und konvertiert das Signal in eine Sauerstoffkonzentration. Die Intensität und die Dauer der Lumineszenz sind umso geringer, je mehr Sauerstoff im Wasser gelöst ist. Dieser Effekt ist ebenfalls temperaturabhängig und wird durch einen eingebauten Temperatursensor automatisch korrigiert. Die Referenz-LED führt Vergleichsmessungen aus.

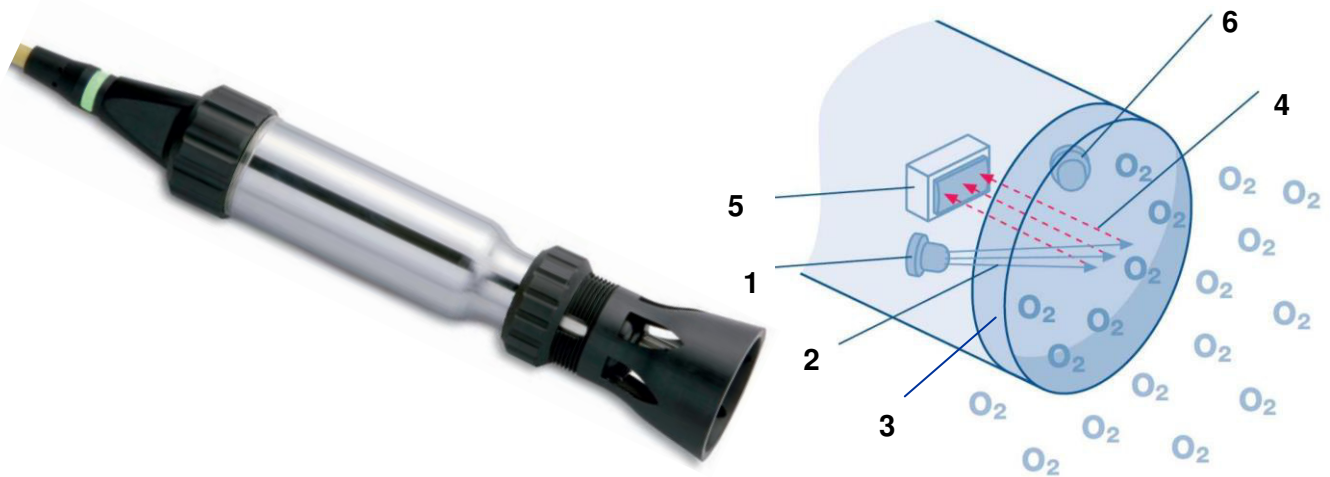


Abb. 21: Aufbau und Funktion einer optischen Sauerstoffsonde. 1: LED, 2: Emittiertes Licht, 3: Sensorkappe und Luminophor, 4: Lumineszenz, 5: Fotodiode und 6: Referenz-LED (verändert aus HACH 2011, S. 8/9).

Zu Beginn wurde hier eine elektrochemische Sauerstoffsonde eingesetzt. Es hat sich gezeigt, dass dieses Messverfahren bei hohen Temperaturen, in Gegenwart anderer gelöster Gase oder hoher Salzgehalte störungsanfällig ist. In diesen Fällen lieferten Messungen keine oder offensichtlich falsche Werte. Außerdem kann die fragile Membran an der Spitze des Sensors durch Kies oder andere spitze Gegenstände in einem Bachbett, in einer Quellfassung usw. leicht beschädigt werden. Weitere Nachteile sind, dass gelegentlich Kalibrierungen und Nachfüllungen der Elektrolytlösung erforderlich sind. Daher können Sensoren dieses Typs nicht für Geländemessungen empfohlen werden. Optische Sauerstoffsonden haben sich hingegen beim Einsatz im Gelände bewährt. Schnell und zuverlässig erfolgen die meisten Messungen. Hinzu kommt der Vorteil, dass eine Kalibrierung oder sonstige Vorbereitungen zur Messung nicht erforderlich sind. Bei stark getrübbten Wässern ist diese Methode jedoch nicht anwendbar.

### 1.10 Säure- und Basekapazität

Die Säurekapazität ist ein Maß für die Fähigkeit einer Flüssigkeit Protonen aufzunehmen. Die Basekapazität ist ein Maß für die Fähigkeit einer Flüssigkeit Protonen abzugeben. Säure- und Basekapazität sind temperatur- und druckabhängig.

Im Grundwasser ist die Kohlensäure die mit Abstand häufigste Säure und hat daher einen dominierenden Einfluss auf die Säure- und Basekapazität. Kohlensäure kann ganz gebunden als Carbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), halb gebunden als Hydrogencarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ), undissoziiert ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) oder als gelöstes Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) vorliegen. Diese verschiedenen Spezies der Kohlensäure sind im chemischen Gleichgewicht mit anderen Verbindungen. Am wichtigsten sind die Lösung von Kohlendioxid, Kalk oder Dolomit, die Reaktion von Carbonat mit Kohlensäure und das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht (Tab. 10). Je nach pH-Wert liegen unterschiedliche Dissoziationsstufen der Kohlensäure vor. Unter Standardbedingungen befindet sich das Gleichgewicht der ersten Dissoziationsstufe bei pH 6,3 und das der zweiten Dissoziationsstufe bei pH 10,3. Carbonat wird bei einem pH-Wert geringer als 8,2 zu Hydrogencarbonat und Hydrogencarbonat bei einem pH-Wert geringer als 4,3 zu Kohlendioxid vollständig umgesetzt (Abb. 22).

Tab. 10: Wichtige Reaktionen von Kohlensäurespezies im Wasser mit Standard-Bildungsenthalpie bei 25 °C und 101,3 kPa.

Prozess	Reaktion	$\Delta_f H^0$ (kJ/mol)
Kohlendioxidlösung, Kohlensäurebildung	$H_2O + CO_2(aq) \rightleftharpoons H_2CO_3(l)$	-98,2
Kalklösung	$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	-12,4
Dolomitlösung	$CaMg(CO_3)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + Mg^{2+}(aq) + 2 CO_3^{2-}(aq)$	-33,1
Carbonatreaktion mit Kohlensäure	$CO_3^{2-}(aq) + H_2CO_3 \rightleftharpoons 2 HCO_3^-(aq)$	-7,2
Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht	$CaCO_3(s) + H_2CO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2 HCO_3^-(aq)$	-19,6
1. Dissoziationsstufe der Kohlensäure	$H_2CO_3(l) + H_2O \xrightleftharpoons{pH\ 6,3} H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq)$	-90,6
2. Dissoziationsstufe der Kohlensäure	$HCO_3^-(aq) + H_2O \xrightleftharpoons{pH\ 10,3} H_3O^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	-83,4

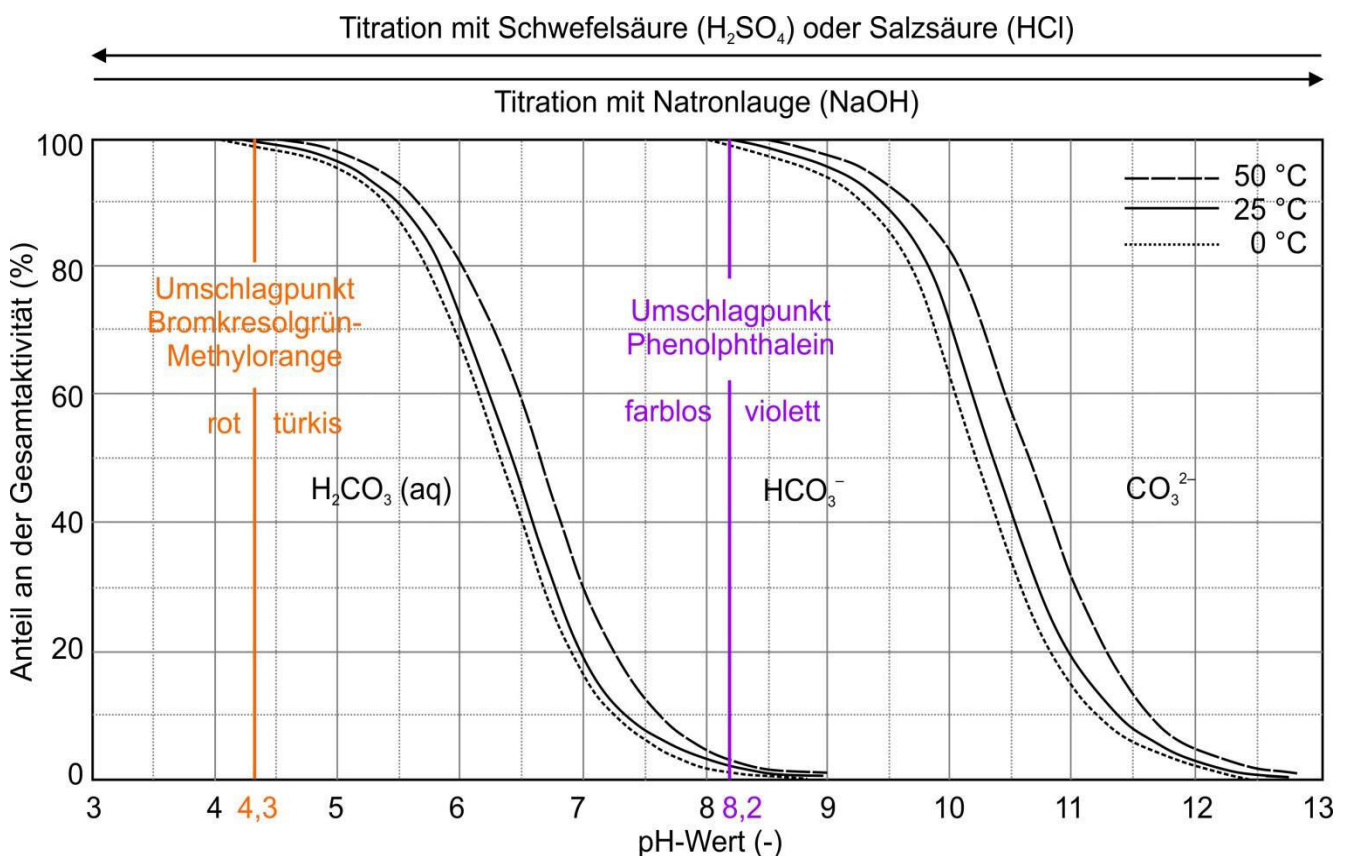


Abb. 22: Prozentualer Anteil der Kohlensäurespezies in Abhängigkeit des pH-Wertes bei unterschiedlichen Temperaturen und einem Druck von 101,3 kPa (verändert nach Mattheß 1994, S. 315).

Zur Konzentrationsbestimmung der einzelnen Kohlensäurespezies sind daher die Säure- und Basekapazität bis pH 8,2 ( $K_{S\ 8,2}$  und  $K_{B\ 8,2}$ ) sowie die Säurekapazität bis pH 4,3 ( $K_{S\ 4,3}$ ) zu ermitteln. Dabei ist zu beachten, dass im Wasser neben der Kohlensäure auch noch andere schwache Säuren wie Phosphorsäure ( $H_3PO_4$ ), Kieselsäure ( $Si(OH)_4$ ) oder Huminsäuren enthalten sein können. Aufgrund der meist geringen Konzentrationen dieser Säuren wird in einem vereinfachten Ansatz deren Konzentration vernachlässigt und die Säure- und Basekapazität der Konzentration der Kohlensäurespezies gleichgesetzt (Sontheimer et al. 1980, S. 199; DIN 38404-10: 2012, S. 9).

Aufgrund der Dynamik der Gleichgewichtsreaktionen sind die Säure- und Basekapazität vor Ort zu bestimmen. Nur in Ausnahmefällen, zum Beispiel bei gering mineralisierten Wässern, bei denen keine wesentliche Verschiebung der Reaktionsgleichgewichte zu erwarten sind, sollte eine Messung Stunden oder Tage später im Labor erfolgen. Die durchzuführenden Titrationsrichtungen richten sich nach dem pH-Wert des Wassers (Tab. 11). Soll der Gehalt an Kohlensäure zur Ergänzung der Ionenbilanz bestimmt werden, kann auf die Titration zur Ermittlung von  $K_{B\ 8,2}$  verzichtet werden, da Kohlensäure bzw. Kohlendioxid ungeladen vorliegt.

Die Untersuchung der Säure- und Basekapazität erfolgte hier mit einem Digitaltitrator der Firma Hach (HACH 1997). Die Säurekapazität ist durch Titration mit einer 1,6 normalen oder 0,16 normalen Schwefelsäure, die Basekapazität durch Titration mit einer 3,636 oder 0,3636 normalen Natronlauge bestimmt worden. Die Kartusche mit der Schwefelsäure oder Natronlauge wird in den Digitaltitrator eingebaut (Abb. 23). Auf die Spitze der Kartusche wird ein Auslaufröhrchen zur Dosierung montiert. Nun müssen durch das Einschieben des Kolbens sämtliche Luftblasen aus der Kartusche und dem Auslaufröhrchen ausgetrieben werden. Verbleibende Lufteinschlüsse könnten das Titrationsergebnis verfälschen und sollen mit dem Kolbenfreigabeknopf und dem Dosierrad ausgedrückt werden. Nun wird mit der Zählwerksnullstellung die Anzeige genullt. Das Volumen der Probe wird in einem Messzylinder gemessen. Danach wird die Probe in ein geeignetes Gefäß, zum Beispiel ein Becherglas oder ein Erlenmeyerkolben, gegeben und der passende Indikator darin gelöst. Nun wird solange Säure oder Base hinzugegeben, bis der gewünschte pH-Wert erreicht ist.

Tab. 11: Übersicht zu bestimmender Säure- und Basekapazitäten und Berechnung der Kohlensäurespezies in Abhängigkeit des pH-Wertes der Probe.

pH-Wert der Probe	$K_{S\ 4,3}$ (früher m-Wert)	$K_{S\ 8,2}$ (früher +p-Wert)	$K_{B\ 8,2}$ (früher -p-Wert)
pH > 8,2	$c(HCO_3^-) = K_{S\ 4,3} - 2 \cdot K_{S\ 8,2}$	$c(CO_3^{2-}) = K_{S\ 8,2}$	0
$4,3 \leq \text{pH} \leq 8,2$	$c(HCO_3^-) = K_{S\ 4,3}$	0	$c(CO_2) = K_{B\ 8,2}$
pH < 4,3	0	0	$c(CO_2) = K_{B\ 8,2}$

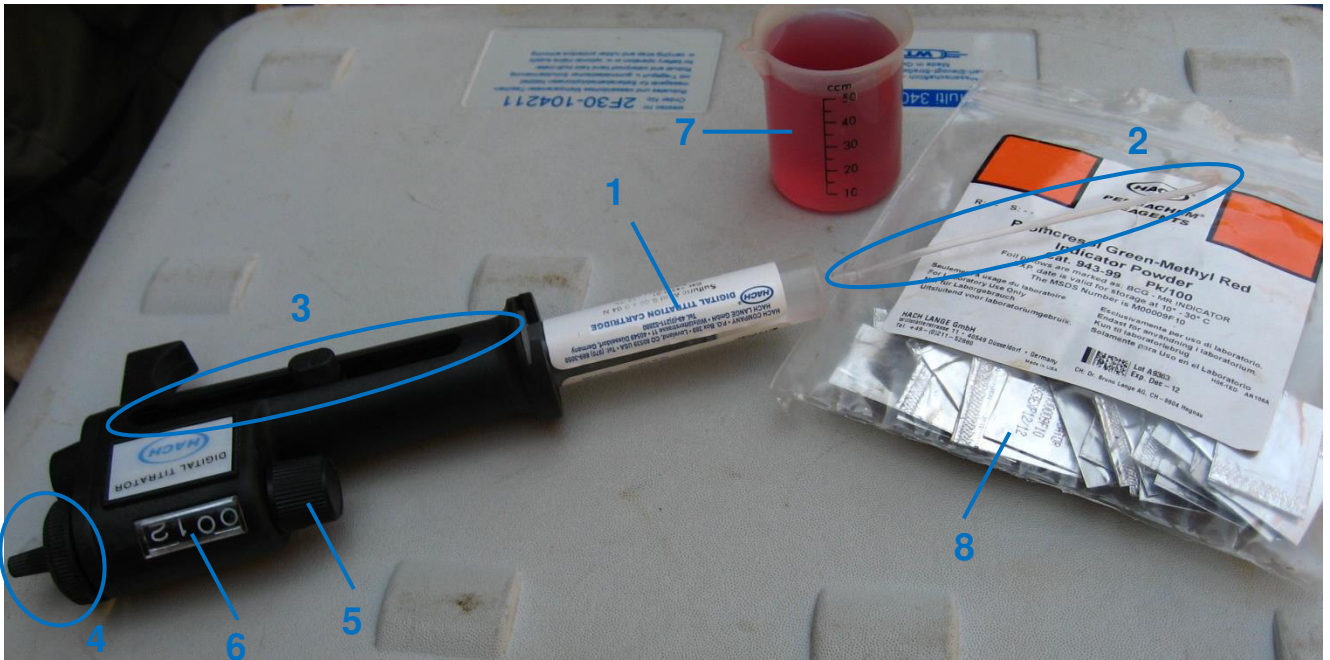


Abb. 23: Aufbau und Funktion eines Digitaltitrators mit Zubehör zur Bestimmung der Säurekapazität.  
 1: Kartusche mit Schwefelsäure, 2: Auslaufröhrchen, 3: Kolbenfreigabeknopf, 4: Dosierrad, 5: Zählwerknullstellung, 6: Anzeige der Titrereinheiten, 7: Becherglas mit Probe (hier bereits titriert), 8: Säckchen mit Bromkresolgrün-Methylorange.

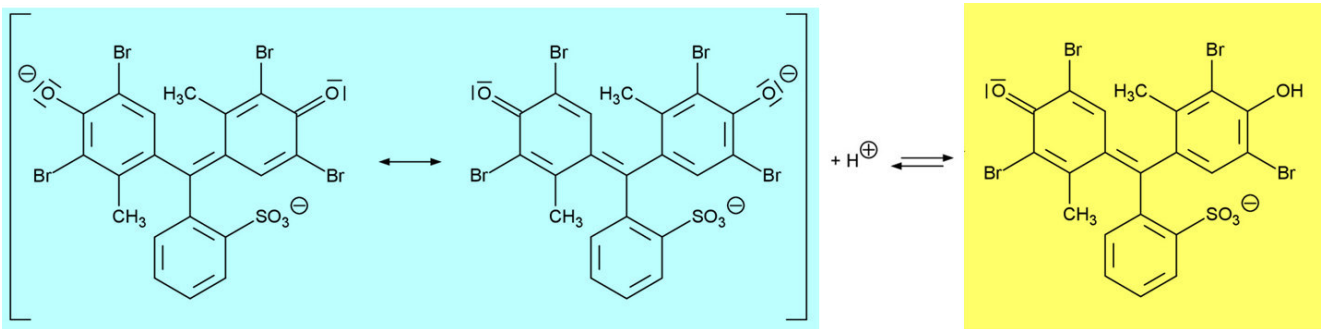


Abb. 24: Chemische Reaktion beim Farbumschlag des Bromkresolgrüns von blau nach gelb bei pH-Werten zwischen 5,5 und 3,8.

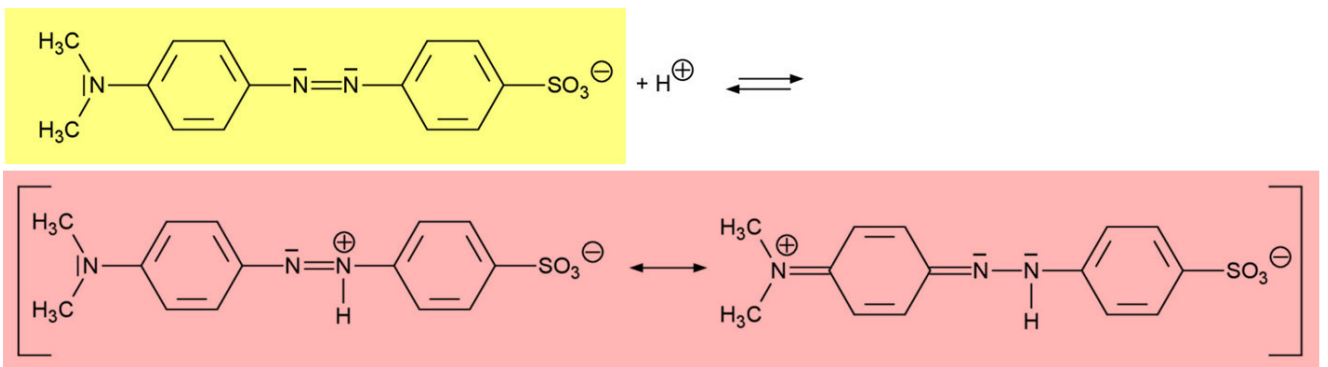


Abb. 25: Chemische Reaktion beim Farbumschlag des Methyloranges von gelb nach rot bei pH-Werten zwischen 4,5 und 3,1.



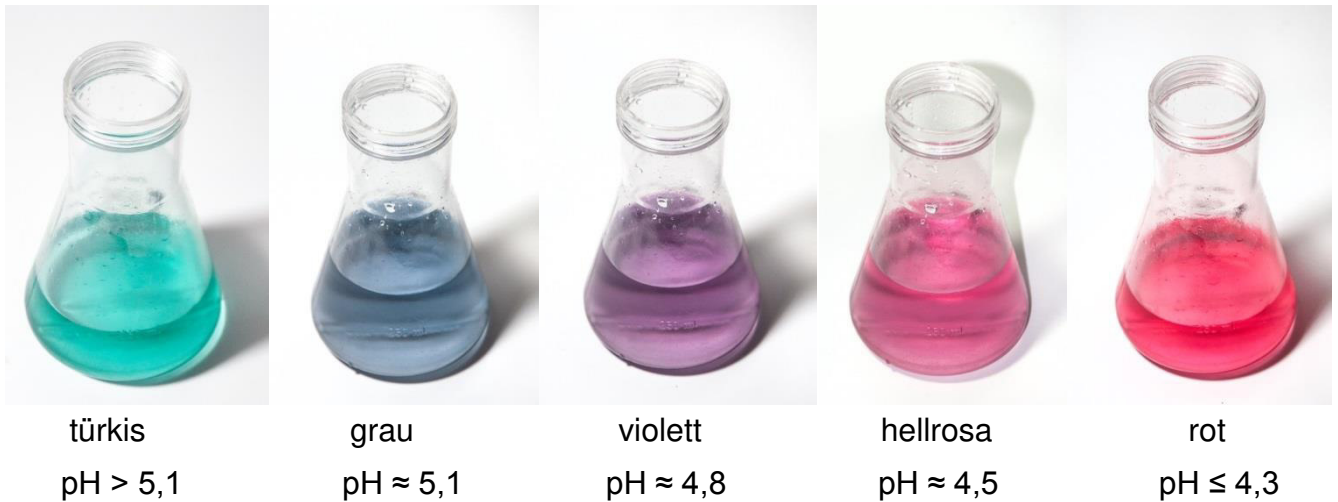


Abb. 26: Resultierender Farbumschlag von Bromkresolgrün-Methylorange.

Zur Bestimmung des Endpunktes der Titration wird bei  $K_{S4,3}$  Bromkresolgrün-Methylorange verwendet. In Anlehnung an das Methylorange wurde die Säurekapazität bei pH 4,3 früher m-Wert genannt (Adam et al. 2000, S. 160). Bromkresolgrün zeigt von pH 5,5 bis pH 3,8 einen Farbänderung von blau nach gelb (Abb. 24). Die Farbe von Methylorange wechselt zwischen pH 4,5 und 3,1 von gelb nach rot (Abb. 25). Bei Bromkresolgrün-Methylorange resultiert ein Farbumschlag von türkis nach rosarot bei pH 5,1 bis 4,3 (Abb. 26). Nicht immer sind alle dargestellten Farbumschläge sichtbar. Dies hängt von der Äquivalentkonzentration der eingesetzten Säure, dem Probevolumen und der Mineralisation des zu messenden Wassers ab. Im Probenahmeprotokoll sollen die Titriereinheiten (TE) bei allen erkannten Farbumschlägen, das Probevolumen und die verwendete Säure oder Lauge notiert werden (Tab. 2).

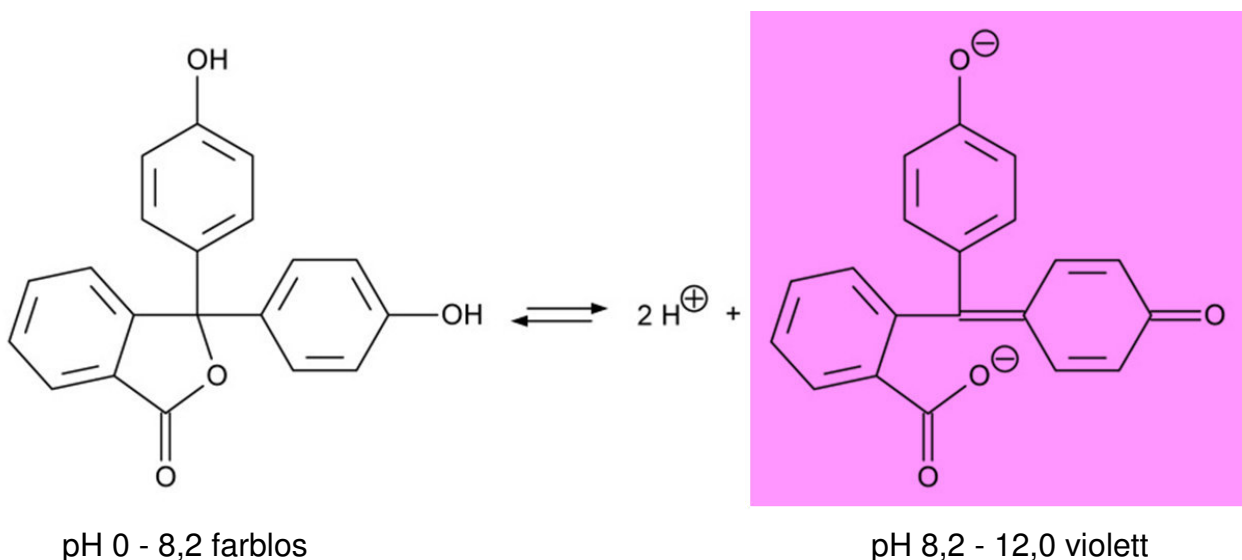


Abb. 27: Chemische Reaktion beim Farbumschlag von Phenolphthalein. Bei pH-Werten kleiner 0 wird Phenolphthalein rot, bei pH-Werten über 12 entfärbt sich Phenolphthalein.

Der Endpunkte der Titration bei  $K_{S,8,2}$  und  $K_{B,8,2}$  wird durch die lila Färbung oder Entfärbung von Phenolphthalein angezeigt (Abb. 27). Deswegen wurde die Säurekapazität bei pH 8,2 früher als p-Wert bezeichnet (Adam et al. 2000, S. 182). Alternativ zu den Indikatoren kann der Endpunkt der Titration auch mit einer pH-Sonde gemessen werden. Hierbei ist allerdings darauf zu achten, dass die pH-Sonde nach Zugabe einer Säure oder Base etwas Reaktionszeit benötigt, um den geänderten pH-Wert zu erfassen. Zudem sollte die pH-Sonde leicht bewegt werden, um eine Durchmischung des Wassers an der Sonde zu gewährleisten. Erfahrungsgemäß ist die Findung des Endpunktes einer Titration mit einer pH-Sonde langsamer und ungenauer als beim Einsatz der genannten Indikatoren. Dennoch kann es manchmal nötig sein, anstelle von Indikatoren pH-Sonden einzusetzen, zum Beispiel wenn ein Wasser so stark getrübt ist, dass die Färbung durch den Indikator nicht mehr erkennbar ist.

Der interne Messfehler des Digitaltitrators wird vom Hersteller mit  $\pm 1\%$  angegeben (HACH 1997, S. iv). Hinzu kommen zahlreiche weitere Fehlerursachen, deren Ausmaß von der Sorgfalt und Erfahrung des Probennehmers abhängen:

- Ungenau abgemessenes Probevolumen,
- Fehler beim Umfüllen des Probevolumens in das Gefäß zur Titration,
- Verunreinigungen im Gefäß zur Titration (z.B. restliche Tropfen vom Auswaschen des Gefäßes),
- Undichte Kartusche oder beschädigtes Auslaufrohrchen,
- Lufteinschlüsse in der Kartusche oder dem Auslaufrohrchen,
- Verunreinigungen im Auslaufrohrchen (z.B. Säure oder Lauge einer anderen Konzentration),
- Defektes Dosierrad,
- Anzeige nicht genullt,
- Ungenaue Titration aufgrund zu konzentrierter Säure oder Base oder zu geringem Probevolumens,
- Nicht korrekt erkannte Umschlagpunkte der Indikatoren,
- Falsch gewählter Endpunkt der Titration,
- Andere in der Probe gelöste Säuren und Basen, sowie,
- Niederschlag und andere Umwelteinflüsse.

Zur Abschätzung des Messfehlers unter Laborbedingungen ist Leitungswasser titriert worden (Tab. 12). Dabei kamen Säurekonzentrationen unterschiedlicher Konzentrationen und mit verschiedenem Öffnungsdatum zum Einsatz, außerdem wurden unterschiedliche Probenvolumina titriert. Dabei stellte sich heraus, dass die größte Abweichung durch die Auswahl eines ungeeigneten Probevolumens oder einer ungeeigneten Säurekonzentration entsteht, welche zu einem Ergebnis unter 100 TE führt (unterste Zeile in Tab. 12). Wird diese Titration gestrichen, beträgt die Abweichung vom Mittelwert unter 2 %, trotz unterschiedlicher Volumina, Konzentrationen und einer deutlich älteren Kartusche.

Tab. 12: Vergleich von Titrationsen mit unterschiedlicher Säurekonzentration, Öffnungsdatum der Kartusche und Probenvolumen.

Säurekartusche		Titration		Hydrogen-carbonat (mg/L)	Abweichung vom Mittel (%)
Konzentration	Alter	Volumen (mL)	Farbumschläge (TE)		
1,6 N	10 Monate	100	155 / 175 / 183	223,3	-2,0 / 0,4
0,16 N	22 Monate	20	326 / 343 / 359	219,1	-3,9 / -1,6
0,16 N	10 Monate	20	332 / 359 / 369	225,2	-1,2 / 1,2
1,6 N	10 Monate	20	33 / 37 / 40	244,1	7,1 / ----



Erfahrungsgemäß ist davon auszugehen, dass trotz akkurater Durchführung der Titration der Messfehler im Gelände bis zu etwa  $\pm 10\%$  betragen kann. Mit einigen Gegenmaßnahmen können die Messfehler reduziert werden:

- Die richtige Funktionsweise des Digitaltitrators anhand einer Eichlösung kontrollieren,
- Zum Messungen des Probevolumens statt eines Messzylinders Eppendorf-Pipetten verwenden,
- Becherglas oder Erlenmeyerkolben gründlich mit Küchenrolle abtrocknen,
- Auslauf Röhrchen vor Titrationsbeginn mit Säure oder Base durchspülen,
- Alle erkannten Umschlagpunkte – meistens drei – notieren,
- Am vermuteten Endpunkt weitertitrieren, um sicherzugehen, dass keine Farbänderung erfolgt, und
- Im Zweifelsfall Titration wiederholen.

Zur Berechnung der Konzentration der Kohlendäurespezies aus der Säure- und Basekapazität sind die in DIN 38409-7: 2005 definierten Verfahren und Formeln für den Digitaltitrator angepasst worden. In Gleichungen 8 bis 15 ist die Herleitung beispielhaft für  $K_{S\ 4,3}$  gezeigt. Diese Herleitung kann auf  $K_{S\ 8,2}$  und  $K_{B\ 8,2}$  übertragen werden (Gl. 16 und 17). Daraus folgen für die Konzentration der einzelnen Spezies der Kohlendäure die in Gleichungen 18 bis 21 dargestellten Formeln (vgl. Abb. 22 und Tab. 11). In der hier verwendeten Excel-Tabelle werden die Konzentrationen der Kohlendäurespezies nach Eingabe der Titrereinheiten, des Probevolumens und der Äquivalentkonzentration der Säure oder Base automatisch berechnet.

$$K_{S\ 4,3} = \frac{c(HCl) \cdot V(HCl) \cdot 1000}{V_{Probe}} \quad \text{Gl. 8} \quad \text{(aus DIN 38409-7: 2005, S. 14)}$$

$$N_{H^+} = N_{HCl} = c(HCl) \cdot V(HCl) \quad \text{Gl. 9}$$

$$K_{S\ 4,3} = \frac{N_{H^+} \cdot 1000}{V_{Probe}} \quad \text{Gl. 10} \quad \text{(Gl. 9 in Gl. 8)}$$

Da Schwefelsäure eine zweiprotonige Säure ist, gilt:

$$N_{H^+} = 2 \cdot c(H_2SO_4) \cdot V(H_2SO_4) \quad \text{und} \quad \text{Gl. 11}$$

$$c_{eq}(H_2SO_4) = 2 \cdot c(H_2SO_4) \quad \text{Gl. 12}$$

$$V(H_2SO_4) = TE \cdot 1,25 \cdot 10^{-3} \quad \text{Gl. 13} \quad \text{(HACH 1997, S. iv)}$$

$$N_{H^+} = c_{eq}(H_2SO_4) \cdot TE \cdot 1,25 \cdot 10^{-3} \quad \text{Gl. 14} \quad \text{(Gl. 12 und Gl. 13 in Gl. 11)}$$

$$K_{S\ 4,3} = \frac{c_{eq}(H_2SO_4) \cdot TE \cdot 1,25}{V_{Probe}} \quad \text{Gl. 15} \quad \text{(Gl. 14 in Gl. 10)}$$

Analog gilt:

$$K_{S\ 8,2} = \frac{c_{eq}(H_2SO_4) \cdot TE \cdot 1,25}{V_{Probe}} \quad \text{Gl. 16}$$

$$K_{B\ 8,2} = \frac{c_{eq}(H_2SO_4) \cdot TE \cdot 1,25}{V_{Probe}} \quad \text{Gl. 17}$$

---

$$c(\text{HCO}_3^-) = (K_{S4,3} - 2 \cdot K_{S8,2}) \cdot M(\text{HCO}_3^-) \quad \text{Gl. 18}$$

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = K_{S8,2} \cdot M(\text{CO}_3^{2-}) \quad \text{Gl. 19}$$

$$c(\text{H}_2\text{CO}_3) = K_{B8,2} \cdot M(\text{H}_2\text{CO}_3) \quad \text{Gl. 20}$$

$$c(\text{CO}_2) = K_{B8,2} \cdot M(\text{CO}_2) \quad \text{Gl. 21}$$

### 1.11 Organoleptik

Färbung, Geruch und Geschmack werden, falls erforderlich, mit den menschlichen Sinnen qualitativ festgestellt. Die Wahrnehmung und Bewertung ist daher trotz des Versuchs einer Vereinheitlichung durch Regelwerke und Normen subjektiv und hat deskriptiven Charakter. Die Trübung kann visuell oder nephelometrisch bestimmt werden und wird gesondert im nächsten Abschnitt behandelt.

#### *Färbung*

Zur Beschreibung der Färbung soll der Farbton und die Intensität angegeben werden (DIN EN ISO 7887: 2012). Beispiele für die Intensität sind farblos, schwach, stark, hell oder dunkel.

#### *Geruch*

Beim Geruch soll die Intensität, die Art und, falls eine Zuordnung möglich ist, Inhaltsstoffe angegeben werden (DVWK 128: 1992). Die DVWK 128 schlägt zur Angabe der Intensität die Kategorien ohne, schwach und stark und zur Beschreibung der Art Begriffe wie erdig, modrigumpfig, stechend, faulig, jauchig, fischig, aromatisch und fäkalisch vor (DVWK 128: 1992, S. 21). Falls möglich kann ein Geruch auch Inhaltsstoffen wie Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Chlor, Benzin oder anderen organischen Substanzen zugeordnet werden.

Thermalwässer weisen nicht selten einen Geruch nach Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) auf. Es ist bemerkenswert, welche geringe Konzentration dieses Gases der Mensch wahrzunehmen vermag. Reiffenstein et al. (1992, S. 111) geben eine Wahrnehmungsschwelle von 0,003 ppm ( $3 \cdot 10^{-7}$  Vol.-%) oder  $4,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  an. Ab 0,0047 ppm erkennen 50 % der Menschen Schwefelwasserstoff (Parthum & Leffel 1979, S. 8). Der typische Geruch nach faulen Eiern setzt bei 20 ppm ein, erste gesundheitliche Beeinträchtigungen treten nach einer Exposition von mehreren Stunden bei 50 ppm auf und Konzentrationen ab 500 ppm können bereits nach wenigen Minuten durch das Aussetzen der Atmung tödlich wirken (Reiffenstein et al. 1992, S. 111).

#### *Geschmack*

Der Geschmack darf nur geprüft werden, wenn von der Flüssigkeit keine Gefährdung der Gesundheit ausgeht. Zur Beschreibung des Geschmackes werden die Bezeichnungen salzig, süß, bitter, sauer, rostig, muffig, modrig, erdig und apothekenartig vorgeschlagen (DIN EN 1622: 2016, S. 26).

## 1.12 Trübung

Die Trübung ist ein Maß für die Undurchsichtigkeit eines Wassers und wird durch ungelöste Substanzen hervorgerufen. Die Trübung kann visuell oder optisch bestimmt werden (DIN EN ISO 7027: 2000). Hier wurde ein Nephelometer der Firma HACH verwendet (HACH 2010, Abb. 28).

Das Messprinzip beruht auf einer Verhältnismessung zwischen einem Transmissionssignal und der Lichtstreuung bei 90°, die von der Trübung abhängig ist. Als Lichtquelle dient eine LED mit einer Wellenlänge von 860 nm, der Detektor ist eine Silicium-Fotodiode. Eine Küvette wird mit der Probe abgefüllt, von außen mit einem Mikrofasertuch getrocknet, fest verschlossen und dann in das Nephelometer gegeben. Nachdem der Deckel geschlossen ist, kann die wenige Sekunden dauernde Messung gestartet werden. Jede Probe sollte mindestens dreimal gemessen werden, um einen Mittelwert der Trübung bilden zu können. Die Ergebnisse sollen in FNU angegeben werden (DIN EN ISO 7027: 2000, S. 8/9). Die Einheit FNU ist identisch mit der von diesem Gerät angezeigten Einheit NTU (HACH 2010, S. 16).

Die Trübungsmessung mit dem Nephelometer ist eine robuste und fehlerunempfindliche Methode. Gewöhnlich entstehen Messfehler nur durch ungewollte Ablenkungen oder Abschwächungen des Lichtstrahles. Daher ist darauf zu achten, dass die Küvette nicht zerkratzt, verschmutzt oder beschlagen ist. Eine Kalibrierung des Nephelometers ist prinzipiell nicht erforderlich. Mit Formazin-Standard suspensionen (Rice 1976, DIN EN ISO 7027: 2000, S. 7/8) können Kontrollmessungen durchgeführt und bei Bedarf daraufhin das Gerät kalibriert werden.

Die Trübung kann zwischen Grundwasser und Oberflächenwasser in mehrere Größenordnungen variieren (Tab. 13). Daher kann die Trübung als Unterscheidungsmerkmal hilfreich sein, zum Beispiel zur Identifizierung von Quellen in einem Bachbett (Abb. 29) oder die Durchmischung von Grundwasser mit Bohrspülung (Schäffer et al. 2018).



Tab. 13: Eigene Erfahrungswerte für die Trübung verschiedener Wässer.

Wassertyp	Trübung (FNU)
Quellwasser	0,1 - 0,8
Grenzwert für Trinkwasser (TrinkvW 2001)	1
Bäche	1 - 75
Bäche nach starken Regenereignissen oder während der Schneeschmelze	100 - 800
Bohrspülung	>> 1000

Abb. 28: Nephelometer der Firma HACH mit einigen Formazin-Standard suspensionen.

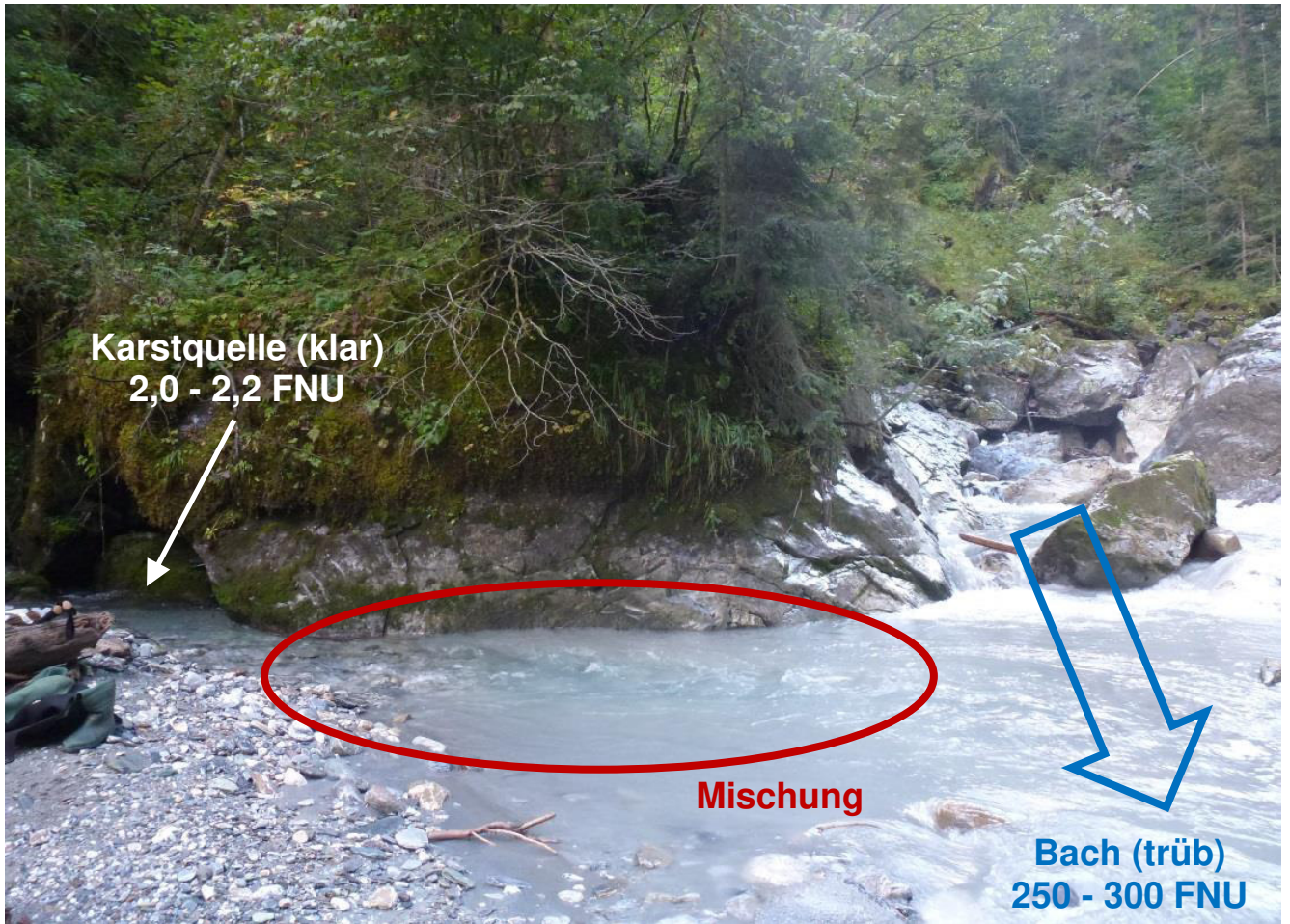


Abb. 29: Anwendungsbeispiel von Trübungsmessungen: Identifizierung von Karstquellen im Tuxbach, Österreich.



---

## 2. Labormessungen

---

### 2.1 Abdampfrückstand

Der Abdampfrückstand, auch Gesamttrockenrückstand genannt, ist ein Summenparameter für die im Wasser gelösten Stoffe. Der Abdampfrückstand kann aus der elektrischen Leitfähigkeit abgeschätzt (Gl. 27, Abschnitt 3.3) oder durch eine einfach durchzuführende Labormessung (DIN 38409-1: 1987) ermittelt werden.

Das Probevolumen soll so gewählt werden, dass der Rückstand 20 bis 1.000 mg/L beträgt. Die Probe wird eine Stunde lang bei 105 °C in einen Trockenofen gegeben. Für Heilwasseranalysen sind 180 °C und 260 °C gefordert (DTV & DHV 2005, S. 59). Nun wird die Probe in halbstündlichen Intervallen gewogen und die Trocknung fortgesetzt, bis die Gewichtsänderung kleiner als 2 mg beträgt. Dieser Wert, auf einen Liter Flüssigkeit umgerechnet, ist der Abdampfrückstand. Beim Wiegen ist darauf zu achten, dass die Schale abgekühlt ist.

Abbildung 30 zeigt ein Beispiel von Sprudel VII aus Bad Nauheim. Hier wurden 29.900 mg/L ermittelt. Bei den weißen Ausfällungen handelt es sich unter anderem um Natriumchlorid, und Calciumcarbonat. Die orangebraunen Ablagerungen sind vornehmlich die Eisenhydroxide Goethit ( $\text{FeOOH}$ ) und Limonit ( $\text{FeOOH} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ).



Abb. 30: Abdampfrückstand aus Sprudel VII in Bad Nauheim.

## 2.2 Ionenchromatographie

Die Ionenchromatographie ist ein in den Umweltwissenschaften weit verbreitetes, analytisches Verfahren (Eith et al. 2000, Weiß 2001). Es weist die Vorteile auf, Ionen bestimmen zu können (bei Anionen gibt es wenig analytische Alternativen), schneller als traditionelle nasschemische Verfahren zu sein, relativ geringe Nachweisgrenzen aufzuweisen und im Gegensatz zu Photometrie oder Atomabsorptionsspektroskopie Ionen simultan statt einzeln zu erfassen. Es werden drei Methoden unterschieden (Tab. 14). Hier erfolgte die Analyse von Lithium ( $\text{Li}^+$ ), Natrium ( $\text{Na}^+$ ), Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), Kalium ( $\text{K}^+$ ), Magnesium ( $\text{Mg}^{2+}$ ), Calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), Strontium ( $\text{Sr}^{2+}$ ), Fluorid ( $\text{F}^-$ ), Chlorid ( $\text{Cl}^-$ ), Nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ), Bromid ( $\text{Br}^-$ ), Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ), Phosphat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) und Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) mit einem Ionenaustauschchromatographen (IC) der Firma Metrohm. Der IC besteht aus einem Autosampler (Metrohm 2013), einem Chromatographen für die Anionen (Metrohm 2011a), einem Chromatographen für die Kationen (Metrohm 2011b) und einem Computer zur Steuerung und Datenauswertung (Abb. 31). Die Kationen werden nach DIN EN ISO 14911: 1999, die Anionen nach DIN EN ISO 10304-1: 2009 analysiert.

Tab. 14: Trennmechanismen und Anwendung verschiedener Methoden der Ionenchromatographie (Weiß 2001, S. 4).

Methoden	Trennmechanismus	Anwendung
Ionenaustauschchromatographie	Ionenaustausch zwischen Probe (mobiler Phase) und Trägermaterial (stationäre Phase)	Anorganische und organische Anionen und Kationen
Ionenausschlusschromatographie	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Donnan-Ausschluss</li> <li>- Sterischer Ausschluss</li> <li>- Adsorption</li> <li>- Wasserstoffbrückenbindungen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Trennung schwacher und starker Säuren</li> <li>- Aminosäuren</li> <li>- Aldehyde, Alkohole</li> </ul>
Ionenpaarchromatographie	- Adsorption an der Trennsäule	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Oberflächenaktive Ionen</li> <li>- Schwefelverbindungen</li> <li>- Amine</li> <li>- Komplexgebundene Metalle</li> </ul>

Die Trennsäule ist das Herzstück eines IC, da dort die Ionenaustauschreaktionen stattfinden. Der Sorbent der Anionen-Trennsäule enthält prinzipiell Paare entgegengesetzt geladener funktioneller Gruppen. Die hier eingesetzte Trennsäule besteht aus Polyvinylalkohol mit quaternären Ammonium- und Hydrogencarbonatgruppen (Metrohm 2015). Letzteres kann deswegen verwendet werden, weil die Kohlensäurespezies nicht im IC sondern vor Ort im Gelände bestimmt werden. Der Sorbent der Kationen-Trennsäule besteht üblicherweise aus Sulfonat-, Carboxyl- oder Phosphonatgruppen. Hier wird eine Trennsäule aus Kieselgel mit Carboxylgruppen verwendet (Metrohm 2014).

Kationen und Anionen werden beim Passieren der Trennsäule an den funktionellen Gruppen reversibel ausgetauscht (Abb. 32). Nach Injektion des Eluenten bleiben die Ionen aufgrund der unterschiedlichen Affinitäten zur stationären Phase unterschiedlich lange gebunden, wodurch eine Trennung der verschiedenen Ionen einer Probe erfolgt. Der Eluent der Anionen ist ein Natriumcarbonat-Natriumhydrogencarbonat-Gemisch; der Eluent der Kationen ist eine Lösung aus Salpetersäure und

Dipicolinsäure. Dipicolinsäure ( $C_5H_3N(COOH)_2$ ) ist aufgrund der zwei Carboxylgruppen besonders gut zum Regenerieren der Trennsäule geeignet. Die eluierten Ionen werden indirekt durch die elektrische Leitfähigkeit detektiert und einer Retentionszeit zugeordnet (Abb. 33).

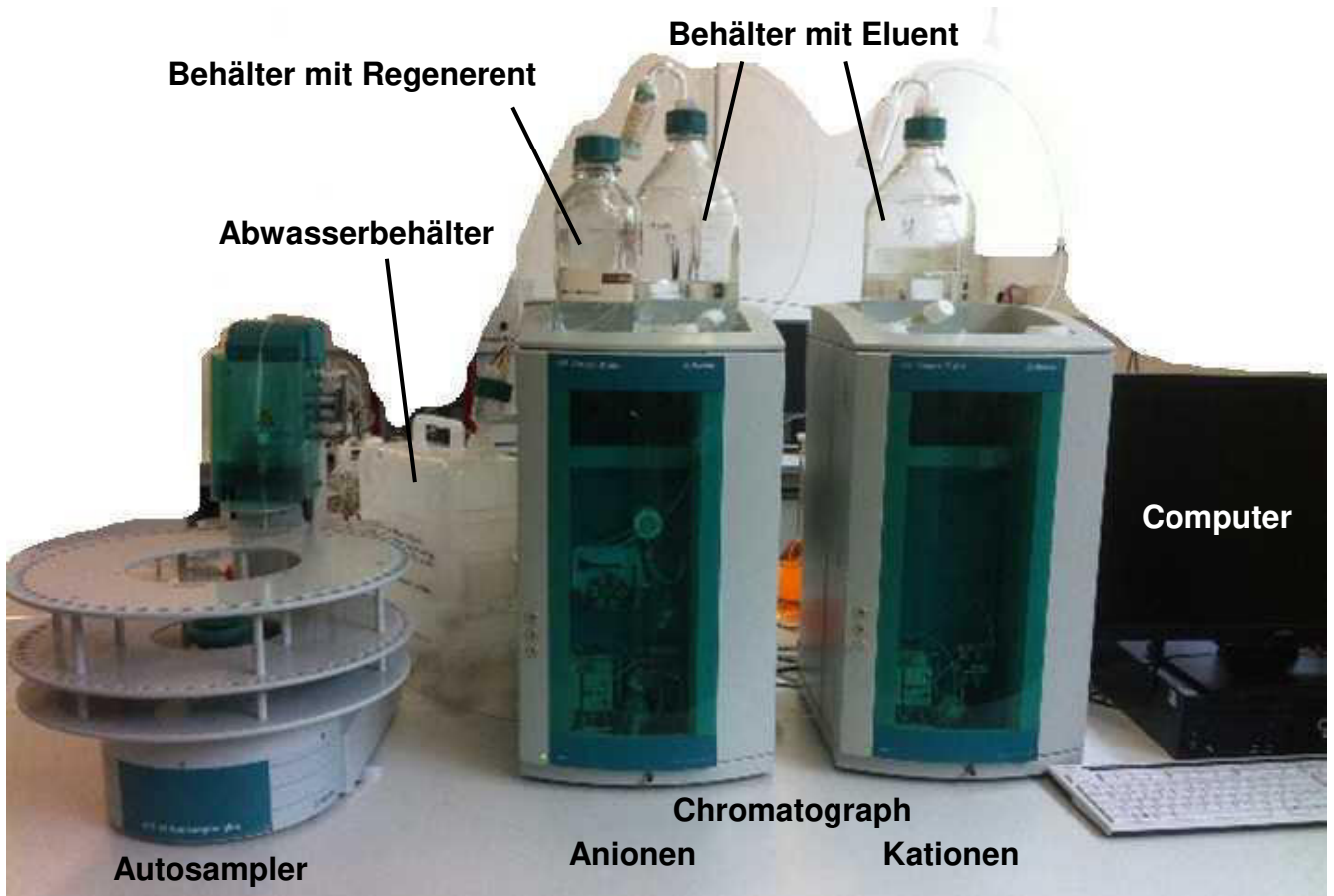


Abb. 31: Komponenten des hier verwendeten Ionenchromatographens der Firma Metrohm.

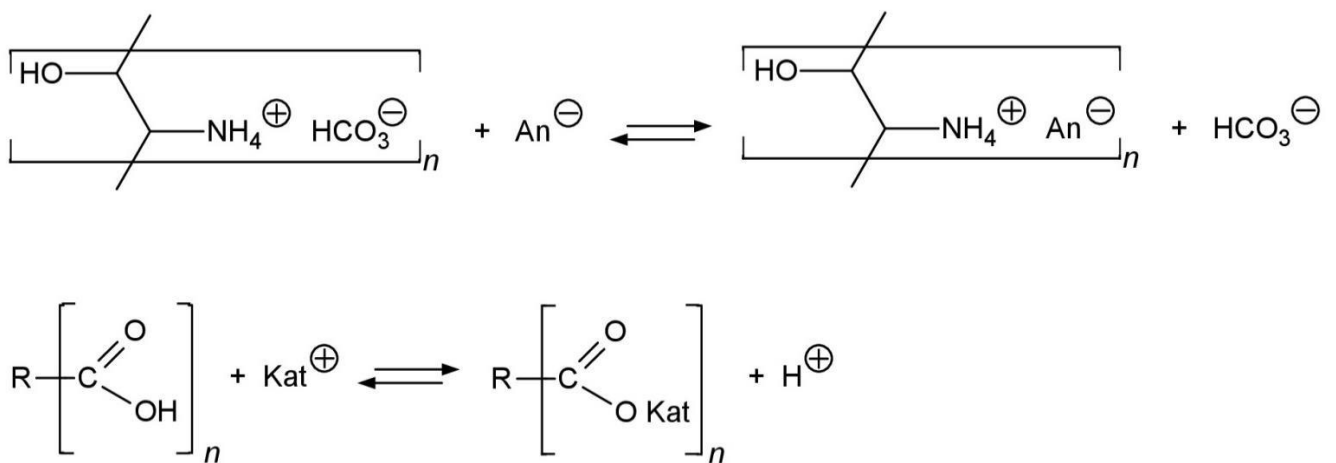


Abb. 32: Reversible Reaktionen an der Anionen-Trennsäule (oben) und an der Kationen-Trennsäule (unten). Anionen ( $\text{An}^-$ ) und Hydrogencarbonatgruppen bzw. Kationen ( $\text{Kat}^+$ ) und Protonen werden dabei ausgetauscht.



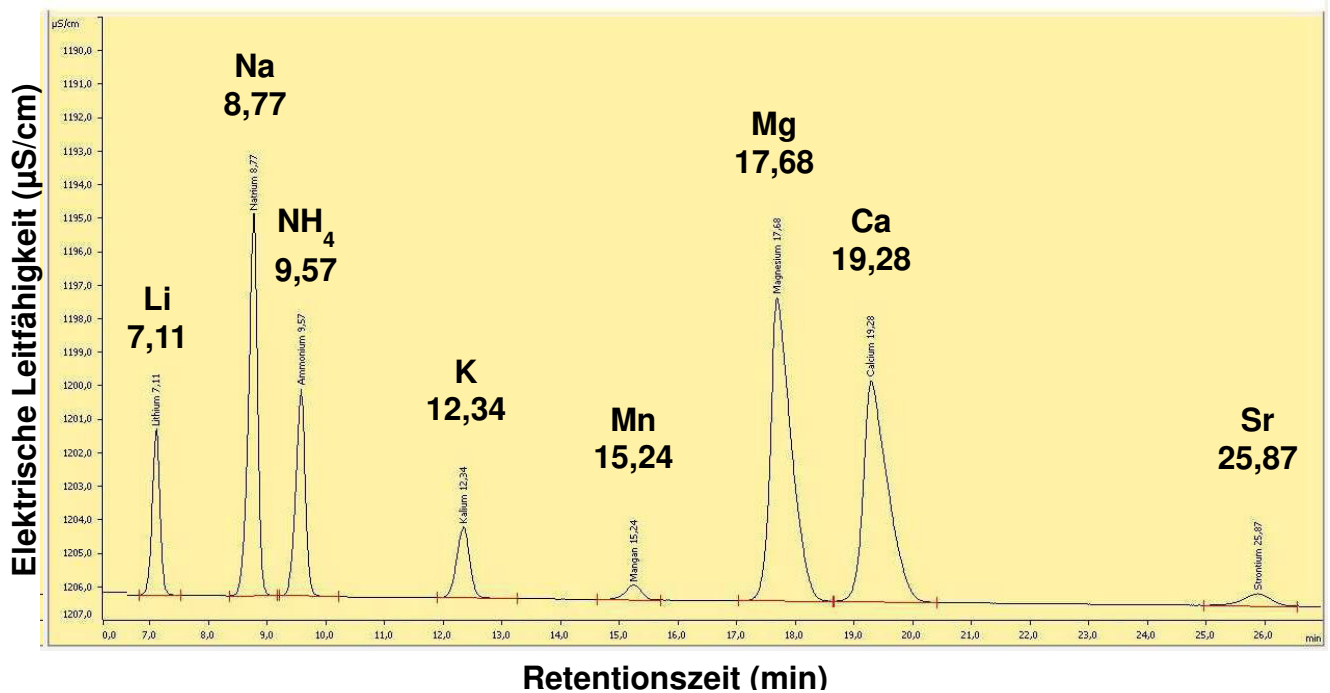


Abb. 33: Beispiel eines Chromatogrammes.

Die Kalibrierung des Ionenchromatographens erfolgt in ein- bis zweimonatigen Abständen. Die Messgenauigkeit beträgt je nach Kalibration, Ion und Zustand der Trennsäulen  $\pm 0,5$  bis  $\pm 2,0$  % des Messwertes. Die Nachweisgrenze beträgt bei unverdünnten Proben für Fluorid und Chlorid 0,001 mg/L, für Nitrat und Sulfat 0,005 mg/L, für Strontium 0,1 mg/L und für alle anderen Ionen 0,01 mg/L.

Es kann zwischen verschiedenen Messmodi gewählt werden: Analyse nur von Anionen, Analyse nur von Kationen, Analyse der Anionen und Kationen aus einem Reagenzglas sowie Analyse der Anionen und Kationen aus getrennten Reagenzgläsern. Letzterer Messmodus wurde hier gewöhnlich gewählt, da angesäuerte Kationenproben getrennt von der Anionenprobe zu messen sind. In diesem Messmodus werden bei unverdünnten Proben jeweils 14 mL Probe benötigt.

Ab einer elektrischen Leitfähigkeit von  $300 \mu\text{S}/\text{cm}$  müssen die Proben verdünnt werden, da sonst die Autauschkapazität der Trennsäulen überschritten und auch die Detektion der Ionen gestört wird. Der Verdünnungsfaktor ist so zu wählen, dass die verdünnte Probe eine Leitfähigkeit unter  $300 \mu\text{S}/\text{cm}$  aufweist (Tab. 15). Die Verdünnung wird mit Eppendorf-Pipetten unterschiedlicher Volumina und entionisiertem Wasser ( $18 \text{ M}\Omega$ ) vorgenommen. Trotz sorgfältigen Arbeitens ist erfahrungsgemäß der größte Anteil des Messfehlers des IC auf diesen Arbeitsschritt zurückzuführen. Außerdem ist zu beachten, dass die Nachweisgrenze entsprechend des Verdünnungsfaktors verschlechtert wird.

Vor Inbetriebnahme des IC sind zwei Kontrollstandards, sowie ausreichende Mengen der zwei Eluenten und des Regenerent herzustellen. Im Messbetrieb werden etwa 36 mL/h Kationeneluent, 42 mL/h Anioneneluent und 25 mL/h Regenerent verbraucht. Für den Kontrollstandard der Kationen werden  $625 \mu\text{L}$  einer Masterlösung in einen 25 mL Rundkoben gegeben und mit entionisiertem Wasser aufgefüllt. Für den Kontrollstandard der Anionen werden  $625 \mu\text{L}$  einer Masterlösung und  $37 \mu\text{L}$  einer vorgefertigten Nitritlösung (Natriumnitrat mit einer Konzentration von 1 g/L Nitrit) in einen 25 mL Rundkolben gegeben und mit entionisiertem Wasser aufgefüllt.

Tab. 15: Verdünnungsverhältnisse von Wasserproben zur Messung im IC ausgehend von der elektrischen Leitfähigkeit.

Elektrische Leitfähigkeit der Probe ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Verdünnungsverhältnis Probe : Dest. Wasser	Volumen Probe + Dest. Wasser (ml)	Verdünnungsfaktor
300 – 500	1:1	6 + 6	2
500 – 750	1:2	4 + 8	3
750 – 1.000	1:3	3 + 9	4
1.000 – 1.250	1:4	2,5 + 10	5
1.250 – 1.500	1:5	2,0 + 10	6
1.500 – 2.000	1:7	1,5 + 10,5	8
2.000 – 2.500	1:9	1,2 + 10,8	10
2.500 – 3.000	1:11	1,0 + 11,0	12
3.000 – 3.750	1:14	0,8 + 11,2	15
3.750 – 5.000	1:19	0,6 + 11,4	20
5.000 – 6.000	1:24	0,5 + 11,5	24
6.000 – 7.500	1:29	0,4 + 11,6	30
7.500 – 10.000	1:39	0,3 + 11,7	40
10.000 – 15.000	1:59	0,2 + 11,8	60
15.000 – 20.000	1:79	0,15 + 11,85	80
20.000 – 25.000	1:99	0,12 + 11,88	100
25.000 – 30.000	1:119	0,10 + 11,90	120
30.000 – 37.500	1:149	0,08 + 11,92	150
37.500 – 50.000	1:199	0,06 + 11,94	200
50.000 – 60.000	1:239	0,05 + 11,95	240
60.000 – 75.000	1:299	0,04 + 11,96	300

Der Eluent der Kationen besteht aus 40 mL einer 20 millimolaren 2,3-Diaminopropionsäure und 8 mL einer einmolaren Salpetersäure, die in einem 2 L Messkolben mit entionisiertem Wasser aufgefüllt werden. Der Eluent der Anionen besteht aus 6,4 mL einer einmolaren Natriumcarbonatlösung und 2 mL einer einmolaren Natriumhydrogencarbonatlösung, die in einem 2 L Messkolben mit entionisiertem Wasser aufgefüllt werden. Beide Eluenten müssen vor Gebrauch gefiltert und entgast werden. Der Regenerent besteht aus 100 mL einer 0,1 molaren Schwefelsäure, die in einem 1 L Messkolben mit entionisiertem Wasser aufgefüllt wird.

Wenn ausreichende Eluent- und Regenerentmengen vorhanden sind, kann der IC gestartet werden. Vor Messbeginn muss das Gerät etwa 30 Minuten laufen, um eine stabile Basislinie zu erzeugen, bevor mit den Analysen der Kontrollstandards und anschließend der Proben begonnen werden kann. Die Chromatogramme (Abb. 33) müssen mit dem mitgelieferten Programm MagIC Net (Metrohm 2009, 2012) geprüft und nachbearbeitet werden. Danach können die Analysedaten exportiert werden. Dafür wurde eine eigene Exportvorlage („Export RSc“) anfertigt, die die Ergebnisse so liefert, dass nach einer einfachen Transponierung die Daten direkt in die Excel-Tabelle „Hydrochemische Kennwerte“ kopiert werden können.

## 2.3 Atomabsorptionsspektroskopie

Die Atomabsorptionsspektroskopie ist ein häufig eingesetztes analytisches Verfahren zur Bestimmung von Metallkonzentrationen. Es weist ein breites Anwendungsgebiet vom Nachweis von Hauptkomponenten bis zur Spurenanalytik auf. Im Vergleich zu ICP-OES oder ICP-MS ist die Atomabsorptionsspektroskopie einfacher zu handhaben und kostengünstiger.

Das Messprinzip beruht auf der Adsorption von Strahlung durch Atome des nachzuweisenden Elementes und der Detektion des resultierenden Linienspektrums, das für jedes Element charakteristisch ist. Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz ist dabei die Extinktion proportional zur Konzentration des Elementes. Da die Atomabsorptionsspektroskopie ein relatives Messverfahren ist, muss das Atomabsorptionsspektrometer (AAS) vor jeder Messserie mit Standardlösungen kalibriert werden.

Es gibt vier AAS-Typen, die sich in der Art der Atomisierung – der Überführung der Atome in einen ungeladenen, gasförmigen Zustand – unterscheiden (Tab. 16). Die meisten Elemente können mit mehreren Methoden analysiert werden, wobei teilweise um Größenordnungen unterschiedliche Nachweisgrenzen erreicht werden.

Dem hier eingesetzten AAS der Firma Analytik Jena (Analytik Jena 2005) dient eine Xenon-Bogenlampe als Lichtquelle. Die Probe wird in einer Mischkammer zerstäubt, mit einem Oxidationsmittel vermischt und der Flamme zugeführt. Das AAS kann mit einer Luft-Acetylen-Flamme oder einer Lachgas-Acetylen-Flamme betrieben werden. Die Lachgas-Acetylen-Flamme erreicht etwa 300 °C höhere Temperaturen, soll allerdings aufgrund der Explosionsgefahr nur von erfahrenen Nutzern verwendet werden.

Tab. 16: Atomisierung bei den verschiedenen AAS-Methoden und beste Nachweisgrenze für die jeweiligen Elemente (Welz & Sperling, 1997, S. 510/511).

Typ	Atomisierung	Beste Nachweisgrenze
Flammen-AAS	Zerstäubung der Probe, Aufheizung mit einer Lachgas-Acetylen-Flamme (2.800 °C) oder einer Luft-Acetylen-Flamme (2.300 °C)	2.800 °C: Dy, Er, Eu, Ge, Hf, Ho, Os, Sc, Tm, Y, Yb 2.300 °C: Cs, Ga, In, Rh
Graphitrohrföfen-AAS	Elektrische Aufheizung der Probe im Graphitrohrföfen	Ag, Al, Au, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ir, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Rb, Ru, Si, Sr, Ti, Tl, V, Zn
Hydrid-AAS	Bildung gasförmiger Hydride, Lösung durch Inertgas, Hydrid-Zerfall durch Aufheizung	As, Bi, Sb, Se, Sn, Te
Kaltdampf-AAS	Reduktion, direkte Verdampfung	Hg

In der Flamme erfolgt die Atomisierung. Die gasförmigen Atome absorbieren nun einen Teil des emittierten Lichtes. Mit einem hochauflösenden Echelle-Doppelmonochromator, der einen Wellenlängenbereich von 190 bis 900 nm erfassen kann, wird das einfallende Lichtspektrum aufgeteilt und die gewünschte Wellenlänge zum Detektor weitergeleitet. Der CCD-Liniendetektor erfasst die Intensität der Wellenlänge. Die Konzentration des analysierten Elementes wird anhand des Vergleichs der Intensität des geschwächten Lichtes mit der Intensität des ungeschwächten Lichtes berechnet. Der Gehalt an Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel, Blei und Zink wurden mit der Luft-Acetylen-Flamme untersucht (Tab. 17).

Zur Bestimmung von Arsen kann das hier genutzte AAS durch einen Vorbau in ein Hydrid-AAS umgerüstet worden. Zur Reduzierung von Arsen(V) in Arsen(III) werden 3 mL Probe mit 3 mL eines Ascorbinsäure-Kaliumiodid-Gemisches (5 g Ascorbinsäure und 5 g Kaliumiodid auf 100 mL) versetzt (Tab. 18). Nach Zugabe einer Natriumtetrahydroboratlösung (10 g/L) 4 mL einer 32 %igen Salzsäure wird naszierender Wasserstoff dargestellt, der mit dem dreiwertigen Arsen zu Arsenhydrid – auch Arsenwasserstoff oder Arsin genannt – reagiert. Durch Argon wird Arsenhydrid aus der Lösung in die Flamme geführt, wo es zu elementarem Arsen zerfällt. Eine Messung dauert etwa zwei Minuten.

Tab. 17: Liste der hier nachgewiesenen Elemente mit den jeweiligen Methoden, Nachweisgrenzen und genormten Verfahren.

Element	Methode	Nachweisgrenze ( $\mu\text{g/L}$ )	Verfahren
Arsen (As)	Hydrid	0,5	DIN EN ISO 11969: 1996
Kupfer (Cu)	Luft-Acetylen-Flamme	20	DIN 38406-7: 1991
Eisen (Fe)	Luft-Acetylen-Flamme	60	DIN 38406-32: 2000
Mangan (Mn)	Luft-Acetylen-Flamme	20	DIN 38406-33: 2000
Nickel (Ni)	Luft-Acetylen-Flamme	60	DIN 38406-11: 1991
Blei (Pb)	Luft-Acetylen-Flamme	120	DIN 38406-6: 1998
Zink (Zn)	Luft-Acetylen-Flamme	10	DIN 38406-8: 2004

Tab. 18: Schematischer Reaktionsverlauf zur Analyse von Arsen mit einem Hydrid-AAS. Die Reaktionen sind im Detail noch nicht verstanden (Welz & Sperling, 1997, S. 464).

Prozess	Reaktion
Reduzierung von As(V) zu As(III)	$2 \text{H}_3\text{AsO}_4 (\text{aq}) \xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 / \text{KI}} \text{O}_2 + [2 \text{H}_3\text{AsO}_3 (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{As}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}]$
Darstellung naszierender Wasserstoff	$\text{BH}_4^- (\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{B}(\text{OH})_4^- (\text{aq}) + 4 \text{H}_2$
Bildung von Arsenhydrid	$\text{As}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{AsH}_3 (\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}$
Zerfall zu Arsen	$2 \text{AsH}_3 (\text{g}) \xrightarrow{\text{Temperatur}} 2 \text{As} + 3 \text{H}_2$

## 2.4 Cavity Ring-down Spektroskopie

Für die Cavity Ring-down Spektroskopie gibt es keinen üblichen deutschen Begriff, eine sinngemäße Übersetzung lautet ‚Resonatorabklingzeitspektroskopie‘. Mit dieser Methode können je nach Bauart des Spektrometers die Isotopenzusammensetzung verschiedener Moleküle wie etwa Wasser, Kohlendioxid, Methan, Lachgas, Formaldehyd oder Ammoniak aus einer festen, flüssigen oder gasförmigen Phase analysiert werden.

Hier wurde das CRDS L2130-i der Firma Picarro eingesetzt, mit dem die Isotope  $^{16}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  sowie H und D aus einer flüssigen Phase gemessen werden können. D ist das Symbol für Deuterium, das gebräuchliche Synonym für das Isotop  $^2\text{H}$ . Dieses CRDS besteht aus vier Komponenten: Automatischer Probengeber, Zerstäuber, Analysator und Computer (Abb. 34). Der automatische Probengeber führt die Probe dem Zerstäuber zu. Dort wird die Probe verdampft und in den Analysator weitergeleitet. Im Resonator, der Hauptkomponente des CRDS, wird die gasförmige Probe elektromagnetischer Strahlung unterschiedlicher Wellenlängen ausgesetzt. Dazu wird ein gepulster Laserstrahl variabler Frequenzen durch drei Spiegel im Umlauf gehalten (Dennis 2015). Das Gas absorbiert sukzessive die Strahlung, so dass die Energie des Lasers mit der Zeit abnimmt (Dennis 2015). Je nach Isotop werden unterschiedliche Wellenlängen absorbiert, so dass sich für jedes Isotop charakteristische Muster ergeben. Die Konzentration der Isotope ist proportional zur Absorption und wird aus der Fläche der Peaks berechnet. Die Steuerung, Auswertung und Ausgabe der Messergebnisse erfolgt mit einem Computer.

Um Isotopenverhältnisse einfach vergleichen zu können, ist es üblich diese als Differenz zum international gebräuchlichen und von der IAEA definierten Standard VSMOW anzugeben (Gl. 22 und 23). Das VSMOW wurde aus destilliertem Ozeanwasser hergestellt. Daher weist Meerwasser  $\delta^{18}\text{O}$ - und  $\delta\text{D}$ -Werte von  $\pm 0$  ‰ auf. Das CRDS gibt die Ergebnisse automatisch als  $\delta^{18}\text{O}$ - und  $\delta\text{D}$ -Werte aus.

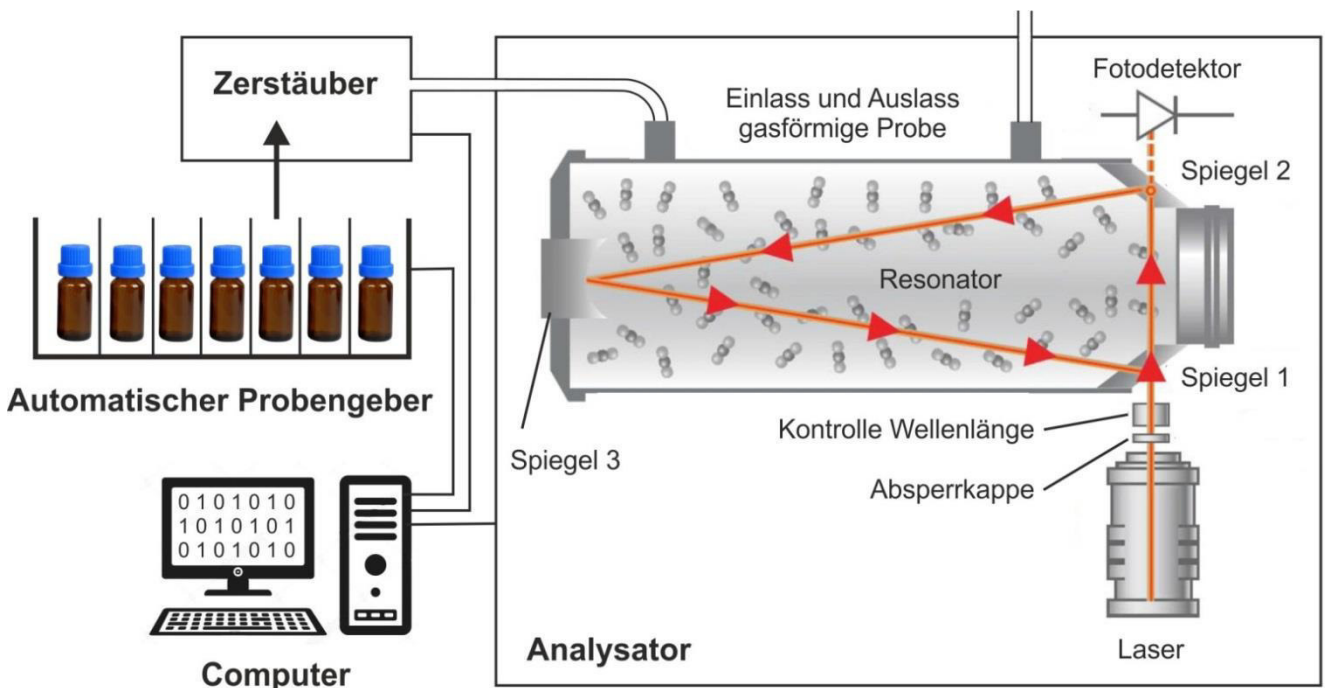


Abb. 34: Aufbau und Funktionsweise des CRDS L2130-i der Firma Picarro (verändert nach Dennis 2015).

Der Messfehler setzt sich prinzipiell aus drei Komponenten zusammen, der Messgenauigkeit, der Drift und dem sogenannten Memory-Effekt (Tab. 19). Der resultierende Messfehler hängt – abgesehen von der Probe und der Tagesform des Spektrometers – von der Konfiguration des Messvorganges selbst ab. Der Messfehler kann durch die Messung von Kontrollstandards korrigiert werden. Im Institut für Angewandte Geowissenschaften sind vier interne Standards vorhanden (Tab. 20), die gegen das VSMOW geeicht sind. Die internen Standards Heavy, Mix und Light decken einen weiten Wertebereich ab und wurden hier verwendet. Zur Auswertung der Messergebnisse ist eine Excel-Tabelle programmiert worden. Die vom Programm des Spektrometers ausgegeben Rohdaten können nach wenigen Arbeitsschritten, die auf dem Blatt „Anleitung“ erklärt werden, in die Tabelle kopiert werden. Die weiteren Rechenoperationen erfolgen automatisch. Zunächst wird ausgehend von den definierten und gemessenen  $\delta^{18}\text{O}$ - und  $\delta\text{D}$ -Werten der Standards die Steigung  $m$  und der Achsenabschnitt  $b$  der Korrekturgeraden berechnet. Die Umrechnung der gemessenen Werte der Proben erfolgt dann mit der Korrekturfunktion (Gl. 24).

Tab. 19: Herstellerangaben zu Messfehlern des CRDS L2130-i (Picarro 2012).

Fehler		$\delta^2\text{H}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
Messgenauigkeit ( $1\sigma$ )	maximal	$\pm 0,200$	$\pm 0,030$
	typisch	$\pm 0,038$	$\pm 0,011$
Drift (innerhalb 24 h)	maximal	$\pm 0,800$	$\pm 0,200$
	typisch	$\pm 0,336$	$\pm 0,082$
Memory-Effekt (ohne Wiederholung)		$\pm 2$ % des Messwertes	$\pm 1$ % des Messwertes

Tab. 20:  $\delta$ -Werte interner Standards mit Standardabweichung im Vergleich zu SMOW.

Standard	$\delta^2\text{H}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
Heavy	$0,25 \pm 0,80$	$4,69 \pm 0,14$
Mix	$-39,71 \pm 0,63$	$-4,14 \pm 0,15$
Dest	$-59,46 \pm 1,22$	$-8,59 \pm 0,24$
Light	$-89,33 \pm 0,40$	$-16,35 \pm 0,15$
VSMOW	1,5576	20,056

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{Probe}} - \left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{VSMOW}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{VSMOW}}} \quad \text{Gl. 22}$$

$$\delta^2\text{H} = \frac{\left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}\right)_{\text{Probe}} - \left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}\right)_{\text{VSMOW}}}{\left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}\right)_{\text{VSMOW}}} \quad \text{Gl. 23}$$

$$\delta S_{\text{korr}} = \delta S_{\text{mess}} \cdot m + b \quad \text{Gl. 24}$$

$$\delta P_{\text{Drift}} = (\delta P_{\text{mess}} \cdot m_0 + b_0) \cdot \frac{n_{\text{ges}} + 1 - n}{n_{\text{ges}} + 1} + (\delta P_{\text{mess}} \cdot m_1 + b_1) \cdot \frac{n}{n_{\text{ges}}} \quad \text{Gl. 25}$$

Mit folgenden Indices: 0 - Standards vor betrachtetem Abschnitt der Messserie, 1 - Standards nach betrachtetem Abschnitt der Messserie, Drift - Drift korrigierte  $\delta$ -Werte, korr - Korrigierte  $\delta$ -Werte, mess – gemessene  $\delta$ -Werte.

---

Das Ausmaß der Drift kann durch das Messen von Standards zu Beginn, während und am Ende der Messserie kontrolliert werden. Die Messserie wurde stets derart angelegt, dass nach spätestens acht Proben interne Standards erneut gemessen wurden. Somit bilden höchstens acht Proben einen Abschnitt der Messserie. Die Drift wird aus der Verschiebung der Messwerte der Standards ermittelt. Die Driftkorrektur der Proben erfolgt in der Excel-Tabelle nach Gl. 25.

Der sogenannte Memory-Effekt beschreibt das Phänomen, dass das Messergebnis von der isotopischen Zusammensetzung der vorangegangenen Probe beeinflusst wird. Deswegen wurde dieselbe Probe sechs- oder sieben Mal injiziert und die Ergebnisse der ersten drei Durchläufe verworfen. Durch dieses Vorgehen kann erfahrungsgemäß der Memory-Effekt auf ein nicht signifikantes Maß reduziert werden. In der Excel-Tabelle „Auswertung Isotopendaten“ wird zum Vergleich auch eine Auswertung aller Injektionen angestellt, so dass die  $\delta D$ - und  $\delta^{18}O$ -Werte mit und ohne Korrektur des Memory-Effektes verglichen werden können.

Die Richtigkeit der eigens programmierten Excel-Tabelle wurde mit einer Excel-Tabelle von Dr. Paul Königer vom BGR in Hannover, die im Fachgebiet Hydrogeologie zur Auswertung der Ergebnisse verwendet wird, überprüft. Ein Datensatz wurde in beide Tabellen eingegeben. Der Unterschied der Drift korrigierten Messwerte betrug weniger als 1 %, meistens unter 0,5 %.



---

### 3. Plausibilitätskontrollen von Analyseergebnissen

---

#### 3.1 Einleitung

Trotz sorgfältiger Arbeit im Gelände und Labor ist es erforderlich, Analyseergebnisse einer Prüfung zu unterziehen. Auffällige Werte sollen überprüft, wenn möglich an einer Rückstellprobe nochmals gemessen, und korrigiert werden. Andernfalls sind die Werte zu verwerfen. Plausibilitätskontrollen beinhalten folgende Komponenten (DVWK 128, 1992, S. 29-31):

- Prüfung von Einzelwerten und deren Einheiten
- Berechnung der Ionenbilanzabweichung
- Kontrolle der Säure- und Basekapazität anhand des pH-Wertes oder umgekehrt
- Kontrolle der Konzentration einzelner Ionen anhand der elektrischen Leitfähigkeit
- Hydrochemische Ausschlusskriterien
- Prüfung der räumlichen und zeitlichen Plausibilität anhand von Karten, Zeitreihen etc.

#### 3.2 Ionenbilanz

Die Ionenbilanz ist die Summe der positiven Ladungen subtrahiert mit den negativen Ladungen der im Wasser gelösten Ionen (Gl. 26). Die Ionenbilanz wird aus den Äquivalentkonzentrationen der Haupt- und Nebenbestandteilen berechnet, wahlweise können auch Spurenbestandteile berücksichtigt werden. Im Wasser liegen gleichviele positive und negative Ladungen vor, daher ist die Ionenbilanz theoretisch ausgeglichen und die Ionenbilanzabweichung gleich Null. Dieser Umstand wird zur Kontrolle von Analyseergebnissen verwendet. In der Praxis ergibt sich in der Regel eine Differenz, die als Ionenbilanzabweichung bezeichnet wird. In Abhängigkeit der gesamten Stoffmengenkonzentration sind Genauigkeitsanforderungen definiert (Tab. 21).

Eine Ionenbilanz, die diese Anforderung erfüllt, ist noch kein strenger Beweis für eine korrekte Analyse, da sich Fehler gegenseitig kompensieren können (DIN 38402-62: 2014, S. 8). Andererseits ist eine zu große Ionenbilanzabweichung ein starkes Indiz für eine unvollständige oder fehlerhafte Analyse (DIN 38402-62: 2014, S. 8).

$$\Delta IB = \frac{\sum c_{eq}(\text{Kat}) - \sum c_{eq}(\text{An})}{(\sum c_{eq}(\text{Kat}) + \sum c_{eq}(\text{An})) \cdot 0,5} \cdot 100 \quad \text{Gl. 26}$$

Tab. 21: Zulässige Ionenbilanzabweichungen nach DIN 38402-62: 2014.

Gesamte Stoffmengen- konzentration (mmol/L)	Zulässige Ionenbilanz- abweichung (%)
< 2	> 10 tolerierbar
2-4	≤ 10
> 4	≤ 5

---

Die Ionenbilanzabweichung ist routinemäßig geprüft worden. In der Excel-Tabelle „Hydrochemische Kennwerte“ wird die Ionenbilanzabweichung gemäß dem in der DIN 38402-62: 2014 definierten Verfahren berechnet. Für den in der DIN enthaltenen Testdatensatz (DIN 38402-62: 2014, S. 9) ist eine Ionenbilanzabweichung von -3,45 % ausgewiesen. In der eigenen Excel-Tabelle ergibt sich eine Ionenbilanzabweichung von -3,46 %, da geringfügig andere Molmassen verwendet werden. Für denselben Datensatz berechnet das im Internet frei verfügbare hydrochemische Programm Aqion (Aqion 2017a), das Logarithmen von PhreeqC nutzt, eine Ionenbilanzabweichung von -3,47 %. Allerdings gilt es zu berücksichtigen, dass in der DIN ein vereinfachtes Berechnungsverfahren vorgeschrieben wird, das für Berechnungen ohne großen Rechenaufwand zugeschnitten ist aber hydrochemische Vorgänge und Reaktionen nicht oder angenähert berücksichtigt (Aqion 2017b).

Ursachen für Ionenbilanzabweichungen sind:

- Ungenauigkeiten oder Fehler bei der Titration vor Ort
- Unsachgemäße Probenahme, Lagerung oder Transport der Probe (z. B. Ansäuerung)
- Ungenauigkeiten oder Fehler bei der Laboranalyse (z. B. Verdünnung, Verunreinigung mit Chemikalien)
- Relevante Konzentrationen nicht analysierter Ionen (z. B. dissoziierte Monokieselsäure)
- Annahme falscher Wertigkeiten (z. B. bei Eisen oder Phosphat)
- Stark saure oder basische Wässer
- Fällungsreaktionen in der Probe
- Signifikante Konzentrationen von Huminsäuren oder Komplexen
- Geringe Gesamtmineralisation

Bei zu hohen Ionenbilanzabweichungen ist die Laboranalyse oder die Titration auf Hydrogencarbonat wiederholt worden. Konnte kein plausibler Grund für eine zu hohe Ionenbilanzabweichung gefunden werden, wurde das Ergebnis der Wasseranalyse verworfen.

### **3.3 Kontrollen mittels elektrischer Leitfähigkeit**

Die elektrische Leitfähigkeit kann zur Überprüfung im Labor ermittelter Kennwerte genutzt werden. Mit einer allgemein anerkannten empirischen Formel (Gl. 27) kann aus der elektrischen Leitfähigkeit näherungsweise der Abdampfdruckstand ermittelt werden (Hölting & Coldewey 2013, S. 192).

Bei großen Ionenbilanzabweichungen kann durch die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit aus den analysierten Ionenkonzentrationen und einem Vergleich der tatsächlich gemessenen elektrischen Leitfähigkeit unter Umständen festgestellt werden, welches Ion für die Abweichung verantwortlich ist und daher erneut analysiert werden sollte. Hölting und Coldewey (2013, S. 162/163) empfehlen ein Berechnungsverfahren nach Rossum (1975). Die elektrische Leitfähigkeit der einzelnen Ionen wird dabei wahlweise aus den Stoffmengenkonzentrationen (Gl. 28) oder Massenkonzentrationen (Gl. 29) ermittelt. In den entsprechenden Konstanten relevanter Ionen (Tab. 22) sind eine Temperaturkorrektur auf 25 °C, die Viskosität des Wassers und die dielektrische Konstante enthalten.

Tab. 22: Äquivalentleitfähigkeiten wichtiger Ionen  
(verändert aus Hölting & Coldewey 2013, S. 162).

Ion	Massenbezogene Äquivalentleitfähigkeit (mS · cm <sup>2</sup> /mg)	Molare Äquivalentleitfähigkeit (mS · cm <sup>2</sup> /mmol <sub>eq</sub> )
Na <sup>+</sup>	2,16	49,6
K <sup>+</sup>	1,84	72,0
Ca <sup>2+</sup>	2,60	52,0
Mg <sup>2+</sup>	3,82	46,4
Cl <sup>-</sup>	2,14	75,9
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,15	71,0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,54	73,9
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,715	43,6
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2,82	84,6

$$TDS = \kappa \cdot 0,725 \quad \text{Gl. 27}$$

$$\kappa = \sum \Lambda_c \cdot c_{eq}(x) \quad \text{Gl. 28}$$

$$\kappa = \sum \Lambda_a \cdot a(x) \quad \text{Gl. 29}$$

### 3.4 Hydrochemische Ausschlusskriterien

Eine Wasseranalyse kann auch auf hydrochemische Ausschlusskriterien hin überprüft werden. Eine Zusammenstellung von Ausschlusskriterien ist in Tabelle 23 gegeben. Außerdem kann kontrolliert werden, ob die gemessenen Konzentrationen realistisch sind und sich in einem erwartenden Bereich befinden (Abb. 35).

Tab. 23: Hydrochemische Ausschlusskriterien aus Hölting & Coldewey (2013, S. 210).

Wenn die Konzentration von...		...dann ist ausgeschlossen, dass	
O <sub>2</sub>	> 5,0 mg/L	Fe <sup>2+</sup>	> 0,05 mg/L
		Mn <sup>2+</sup>	> 0,05 mg/L
		NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	> 0,05 mg/L
		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	> 0,1 mg/L
		H <sub>2</sub> S	> 0,01 mg/L
Fe <sup>2+</sup>	> 0,2 mg/L	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	> 2,0 mg/L
	> 1,0 mg/L	H <sub>2</sub> S	> 0,1 mg/L
Mn <sup>2+</sup>	> 0,2 mg/L	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	> 2,0 mg/L
		H <sub>2</sub> S	> 0,1 mg/L
H <sub>2</sub> S	> 0,1 mg/L	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	> 1,0 mg/L
pH	> 8,0 oder < 5,5	Ca <sup>2+</sup> + Mg <sup>2+</sup>	> 1,0 mmol <sub>eq</sub> /L

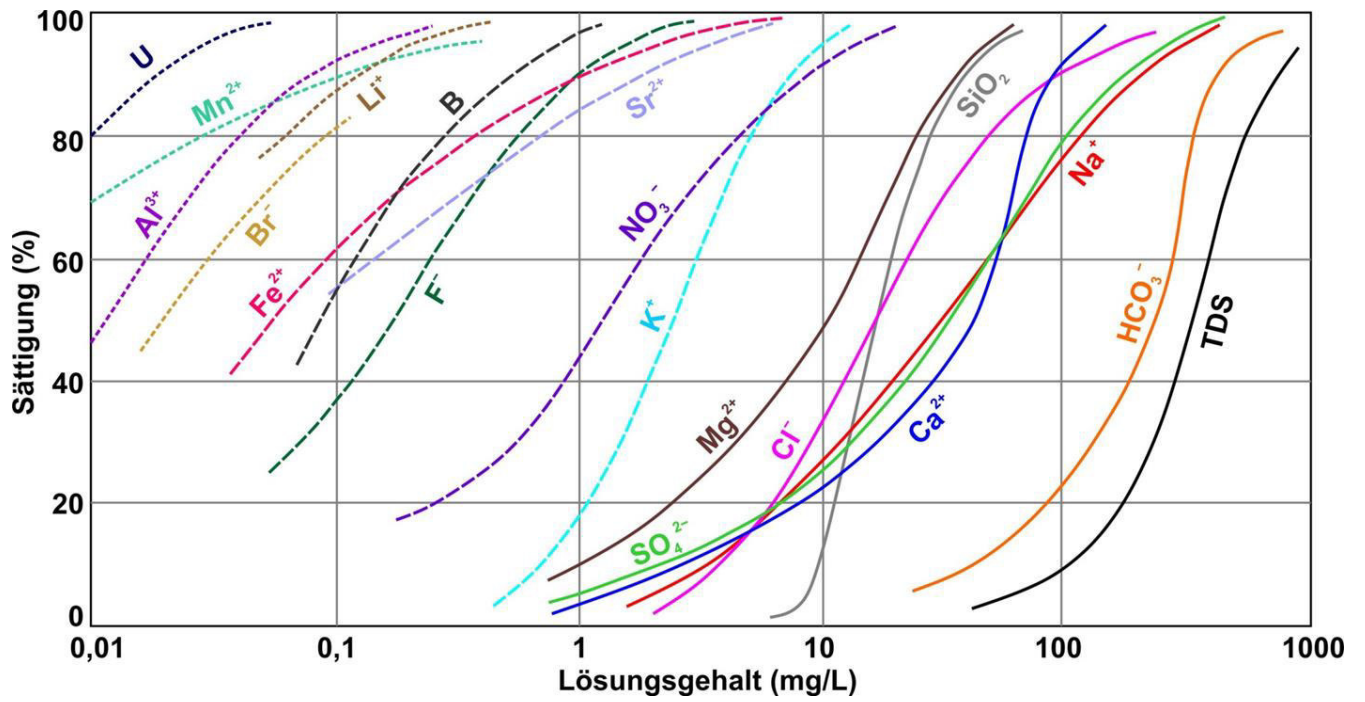


Abb. 35: Gelöste Bestandteile im Grundwasser (verändert nach Mattheß 1994, S. 294).

## 4. Auswertung von Wasseranalysen

### 4.1 Nomenklatur von Wässern

Wasser kann sehr unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Zur schnellen Unterscheidung und Einordnung von Wassertypen ist eine Nomenklatur hilfreich. Zur Benennung und Definition von Wassertypen können verschiedene Merkmale herangezogen werden, zum Beispiel gesamter Lösungsgehalt (Tab. 24), Nutzung und Verwendung durch den Menschen (Tab. 25), Genese (Tab. 26) oder hydrochemische Eigenschaften (Tab. 27). Diese Definitionen ergänzen und überlappen sich, sind uneinheitlich und teilweise auch widersprüchlich.

Tab. 24: Definition von Wassertypen anhand des Lösungsgehaltes.

Wassertyp	Davis & De Wiest (1967)	DIN 4049-2: 1990	
	Lösungsgehalt (g/kg)	Beschreibung	Lösungsgehalt (g/kg)
Süßwasser	< 1	Geringe Konzentration gelöster Salze	-
Brackwasser	1-10	Mischung aus Süß- und Salzwasser	-
Salzwasser	10-100	Hohe Konzentration gelöster Salze, vor allem NaCl	TDS > 5 oder Cl <sup>-</sup> > 1 (Salzgeschmack)
Sole	>100	Hohe Gesamtkonzentration gelöster Salze	NaCl ≥ 14 (balneologisch) TDS > 40 (bergmännisch)

Tab. 25: Definition von Wassertypen anhand der Nutzung und Verwendung durch den Menschen.

Wassertyp	Definition	Verweis
Trinkwasser	Wasser, das als Lebensmittel, für hygienische Zwecke oder zur Reinigung von Gegenständen bestimmt ist.	DIN 2000: 2000, S. 4; TrinkwV (2001), §3
Mineralwasser	≥1 g/kg freie Kohlensäure, oder ≥1 g/kg Lösungsgehalt, bei niedrigeren Konzentrationen nach ernährungsphysiologischer Prüfung	Nauheimer Beschlüsse von 1911; Min/TafelWV (1984), §2 und §3
Heilwasser	Wasser, das aufgrund seiner chemischer Zusammensetzung, physikalischen Eigenschaften oder der balneologischen Erfahrung geeignet ist, Heilzwecken zu dienen	Adam et al. (2000), S. 112
Thermalwasser	Deutschland: Wassertemperatur > 20 °C International: Wassertemperatur 5 °C über der lokalen Jahresmitteltemperatur, ggf. mit Höhenkorrektur von -0,65 °C/100 m	Adam et al. (2000), S. 235 Michel (1997), S. 19

Tab. 26: Definition von Grundwassertypen anhand der Genese (Adam et al. 2000).

Grundwasser	vados	fossil	juvenil	connat
<b>Genese</b>	Niederschlag, der in den Boden versickert, Grundwasser bildet und an Quellen austritt	Grundwasser, das lange im Gestein verbleibt, daher oft erhöhte Lösungsgehalte aufweist	Aus Reaktionen in Magmen entstanden, Aufstieg aus dem tieferen Erdinneren	Synsedimentäres Wasser, das bei der Sedimentation in den Poren eingeschlossen wurde
<b>Wasserkreislauf</b>	Teilnahme auf lokaler Ebene	Langfristige Teilnahme auf regionaler Ebene	Keine Teilnahme	Keine Teilnahme
<b>Position</b>	Oberflächennahe Grundwasserleiter	Tiefe Grundwasserleiter	Erdmantel, Erdkruste	Sedimentgesteine
<b>Alter</b>	Relativ jung	Relativ alt	-	Alter der Muttergesteine

Tab. 27: Definitionen von Grundwassertypen anhand hydrochemischer Eigenschaften (Min/TafelWW 1984, S. 14; DTV & DHV 2005, S. 49/50).

Bezeichnung	Kennwert	Bedingung
Thermalwasser	Wassertemperatur	> 20 °C
Mineralwasser	Lösungsgehalt	≥ 1 g/L
Sole	c(Na <sup>+</sup> ) und c(Cl <sup>-</sup> )	≥ 5,5 g/L ≥ 8,5 g/L
Mit hohem Gehalt an Mineralien	Abdampfrückstand	> 1.500 mg/L
Mit geringem Gehalt an Mineralien		≤ 500 mg/L
Mit sehr geringem Gehalt an Mineralien		≤ 50 mg/L
Kohlensäurehaltig oder Sauerling	c(CO <sub>2</sub> )	≥ 1 g/L
Bicarbonathaltig	c(HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	> 600 mg/L
Sulfathaltig	c(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	> 200 mg/L
Chloridhaltig	c(Cl <sup>-</sup> )	> 200 mg/L
Natriumhaltig	c(Na <sup>+</sup> )	> 200 mg/L
Calciumhaltig	c(Ca <sup>2+</sup> )	> 150 mg/L
Magnesiumhaltig	c(Mg <sup>2+</sup> )	> 50 mg/L
Eisenhaltig	c(Fe <sup>2+</sup> )	> 1 mg/L
Fluoridhaltig	c(F <sup>-</sup> )	> 1 mg/L

---

Hier wurden die Empfehlungen von Michel (1997) verwendet. Demnach werden alle Ionen, die eine Konzentration größer als 20 eq-% aufweisen, absteigend aufgezählt. Kationen werden den Anionen dabei vorangestellt. In der Regel kommen dafür nur Natrium, Magnesium, Calcium, Chlorid, Sulfat oder Hydrogencarbonat in Frage. Bei dem Begriff Sole wird hier die balneologische Definition verwendet. Die Bezeichnung als Thermalwasser folgt der Definition in Tabelle 25. Andere hydrochemische Bestandteile und Eigenschaften wurden entsprechend den Anforderungen der Mineralwasser- und Tafelwasserverordnung (Min/TafelWV 1984) und den Begriffsbestimmungen des Deutschen Tourismusverbandes und des Deutschen Heilbäderverbandes (DTV & DHV 2005) bei der Benennung ergänzend berücksichtigt (Tab. 27), zum Beispiel Natrium-Chlorid-Hydrogencarbonat-Wasser, Fluoridhaltiges Natrium-Calcium-Sulfat-Wasser oder Eisen- und kohlenstoffhaltige Thermalsole.

## 4.2 Grenzwerte für Trinkwasser

Für Trinkwasser gelten Grenzwerte, die sich an weltweit anerkannten Richtwerten der WHO orientieren (WHO 2011). Die WHO passt und überarbeitet diese Richtwerte kontinuierlich an den Stand der Forschung und Technik an. Die Europäische Union hat die Vorgaben der WHO in der Richtlinie 98/83/EG (EG 1998) verwirklicht, die wiederum von den Mitgliedsländern in nationales Recht umgesetzt wurde, zum Beispiel in Form der Trinkwasserverordnung in Deutschland (TrinkwV 2001) oder Österreich (TWV 2001). Die letzte Textänderung der deutschen Trinkwasserverordnung erfolgte 2016. Der Anwendungsbereich der Trinkwasserverordnung ist auf Wasser zum häuslichen Gebrauch beschränkt und umfasst alle Tätigkeiten zur Zubereitung von Lebensmitteln und der Hygiene (TrinkwV 2001, §3).

Wird ein Grenzwert dauerhaft überschritten, können die zuständigen Behörden für eine bestimmte Frist eine Aussetzung oder Anhebung des Grenzwertes verfügen. Im äußersten Fall können Behörden aber auch eine Schließung der betroffenen Fassungen veranlassen. In Regionen, in denen intensiv Landwirtschaft betrieben wird, werden häufig die Grenzwerte für Nitrit und Nitrat überschritten. In Gebieten, in denen kristalline Gesteine anstehen, werden oft zu hohe Gehalte an Schwermetallen, zum Beispiel Arsen und Uran, festgestellt.

Ergänzend dazu existieren gesetzliche Regelungen für Wasser, das im Handel zum Verkauf angeboten wird. In Deutschland ist dies die Mineral- und Tafelwasserverordnung (Min/TafelWV 1984) und in Österreich die Mineral- und Quellwasserverordnung (MWQWV 1999). Im Vergleich zur Trinkwasserverordnung ergeben sich teilweise andere Grenzwerte (Tab. 28). Während die in der Trinkwasserverordnung definierten Grenzwerte den Verbraucher vor gesundheitlichen, geschmacklichen oder optischen Beeinträchtigungen schützen sollen, liegt die Priorität bei der Mineral- und Tafelwasserverordnung auf nutritiven und therapeutischen Aspekten.



Tab. 28: Vergleich einiger Grenzwerte der aktuellen WHO-Richtlinie (WHO 2011, S. 222-230 und S. 472-475) mit den jüngsten Fassungen der Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001, S. 22-26) und der Mineral- und Tafelwasserverordnung (Min/TafelWV 1984, S. 12).

Kennwert	WHO (2011)	TrinkwV (2001)	(Min/TafelWV 1984)
	Grenzwert (mg/L)		
Sulfat (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	250 *	250	-
Chlorid (Cl <sup>-</sup> )	250 *	250	-
Natrium (Na <sup>+</sup> )	200 *	20	-
Nitrat (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	50	50 #	50
Zink (Zn)	4,0 *	-	-
Nitrit (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	3,0	0,5 #	0,1
Bor (B)	2,4	1,0	-
Kupfer (Cu)	2,0	2,0	1,0
Fluorid (F <sup>-</sup> )	1,5	1,5	5,0
Ammonium (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	1,5 *	0,5	-
Barium (Ba)	0,7	-	1,0
Mangan (Mn)	0,4 (Gesundheit)* 0,1 (Geschmack)*	0,05	0,5
Eisen (Fe)	0,3 *	0,2	-
Aluminium (Al)	0,2 *	0,2	-
	Grenzwert (µg/L)		
Nickel (Ni)	70	20	20
Cyanid (CN <sup>-</sup> )	-	50	70
Chrom (Cr)	50 **	50	50
Selen (Se)	40 **	10	10
Uran (U)	30 **	10	-
Antimon (Sb)	20	5	5
Blei (Pb)	10 **	10	10
Arsen (As)	10 **	10	10
Quecksilber (Hg)	6,0	1	1
Cadmium (Cd)	3,0	3	3
	Weitere Grenzwerte		
Gesamtmineralisation	1.000 mg/L *	2.790 µS/cm	-
pH-Wert	≥ 6,5 und ≤ 8,5	≥ 6,5 und ≤ 9,5	-
Trübung	1 FNU *	1 FNU	-

\* Empfehlungen aus geschmacklichen oder optischen Gründen, kein Grenzwert

\*\* Vorläufiger Grenzwert aufgrund unsicherer Datenlage, unzureichender Analysemethoden oder unzureichender technischer Mittel, um strengeren Grenzwert umzusetzen

# Die Summe der Nitratkonzentration in mg/L geteilt durch 50 und der Nitritkonzentration in mg/L geteilt durch 3 darf nicht größer als 1 sein.

### 4.3 Isotopenmethoden

In der Umwelt kommen verschiedene stabile Wasserstoff- und Sauerstoffisotope natürlich vor:  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$  oder D sowie  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  (Tab. 29). Durch Atombombentests in den 1950er und 1960er Jahren kam es zum anthropogenen Eintrag von Tritium ( $^3\text{H}$ ) in die Erdatmosphäre (Münnich 1963). Dieses Wasserstoffisotop ist allerdings radioaktiv und zerfällt mit einer Halbwertszeit von etwa 12,4 a. Tritium wurde in den vergangenen Jahrzehnten zur Datierung oberflächennaher Grundwässer verwendet. Durch den radioaktiven Zerfall sind die Konzentrationen heute jedoch so gering, dass das Tritium-Datierungsverfahren nicht mehr zur Anwendung kommt (Geyh 2000, S. 327/375).

Die verschiedenen Wasserstoff- und Sauerstoffisotope sind entsprechend ihrer Häufigkeit im Wassermolekül enthalten (Tab. 30). Isotopisch unterschiedliche Wassermoleküle haben identische chemische Eigenschaften weisen jedoch aufgrund des Massenunterschiedes andere physikalische Eigenschaften auf. In der Umwelt ablaufende Prozesse begünstigen leichte oder schwere Wassermoleküle, wodurch es zur Anreicherung oder Abreicherung von Isotopen kommt. Dies geschieht zum Einen thermodynamisch durch die Anreicherung relativ schwerer Isotope in der Phase mit der größeren Bindungsenergie und zum Anderen kinetisch, da relativ leichtere Isotope schneller reagieren und mobiler sind. Dieser Prozess wird Fraktionierung genannt.

Tab. 29: Häufigkeit von Wasserstoff- und Sauerstoffisotopen in der Umwelt (Mattheß 1994, S. 3).

Wasserstoff	Sauerstoff
$^1\text{H}$ 99,984 %	$^{16}\text{O}$ 99,76 %
$^2\text{H}$ 0,015 % (Deuterium)	$^{17}\text{O}$ 0,04 %
$^3\text{H}$ 0,001 % (Tritium)	$^{18}\text{O}$ 0,20 %

Tab. 30: Häufigkeit und Molmasse isotopisch unterschiedlicher Wassermoleküle (Hölting & Coldewey, S. 114).

Molekül	Häufigkeit (%)	Molmasse (g/mol)
$^1\text{H}_2\ ^{16}\text{O}$	99,73	18
$^1\text{H}_2\ ^{18}\text{O}$	0,21	20
$^1\text{H}_2\ ^{17}\text{O}$	0,035	19
$^1\text{H}^2\text{H}\ ^{16}\text{O}$	0,015	19

$$\delta D = m_{MWL} \cdot \delta^{18}\text{O} + D_E$$

Gl. 30

Wasserstoff wird stärker fraktioniert als Sauerstoff, da das Deuteriumisotop fast doppelt so schwer als das  $^1\text{H}$ -Isotop ist. Die Fraktionierung des Wasserstoffs und des Sauerstoffs ist bei Oberflächengewässern linear abhängig voneinander und kann gemäß Gleichung 30 beschrieben werden. Nach der weltweiten Untersuchung der Isotopenzusammensetzung von Oberflächengewässern definierte Craig (1961) die bis heute gültige globale Niederschlagsgerade (GMWL) mit einer Steigung von 8 und einem Deuterium-Überschuss von 10 ‰. Außerdem können lokale Niederschlagsgeraden (LMWL) mit geringfügig anderen Steigungen und anderen Deuterium-Überschüssen definiert werden. Für die isotopische Zusammensetzung von Niederschlägen und Oberflächengewässern sind vor allem drei Umweltprozesse bedeutend: der Temperatureffekt, der Höheneffekt und der Kontinentaleffekt (Hölting & Coldewey 2013, S. 116).

Der Temperatureffekt hat eine jahreszeitliche und eine geografische Komponente. Mit abnehmender Temperatur wird das Wasser isotopisch leichter, daher nehmen die  $\delta D$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte immer geringere (negativere) Zahlenwerte an. In Abbildung 36 ist der jahreszeitliche Temperatureffekt

anhand monatlicher Niederschlagsmittelwerte von 1981 bis 2005 der GNIP-Station Koblenz gezeigt. Der jahreszeitliche Trend wird deutlich: Der größte  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert beträgt etwa  $-4,6\text{‰}$  im Juli, der kleinste  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert ist etwa  $-9,9\text{‰}$  im Dezember. Bis zu einer Verweilzeit von etwa vier Jahren sind im Grundwasser noch jahreszeitliche Schwankungen der Isotopenzusammensetzung feststellbar. In einem  $\delta^{18}\text{O}/\delta\text{D}$ -Diagramm kann die Abweichung der LMWL für Koblenz von der GMWL gezeigt werden (Abb. 37). Die LMWL Koblenz weist eine Steigung von 7,7 und einen Deuterium-Überschuss von  $2,5\text{‰}$  auf.

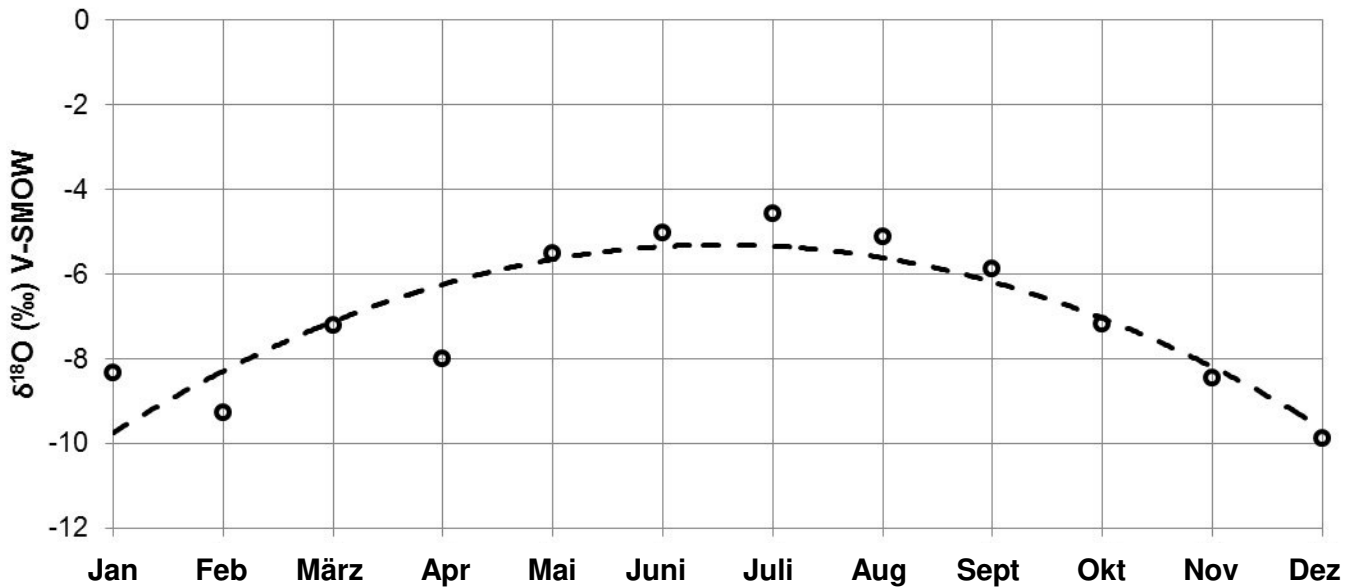


Abb. 36: Jahreszeitlicher Temperatureffekt anhand monatlicher  $\delta^{18}\text{O}$ -Mittelwerte des Niederschlages der GNIP-Station Koblenz von 1981 bis 2005 (Daten aus WISER 2014).

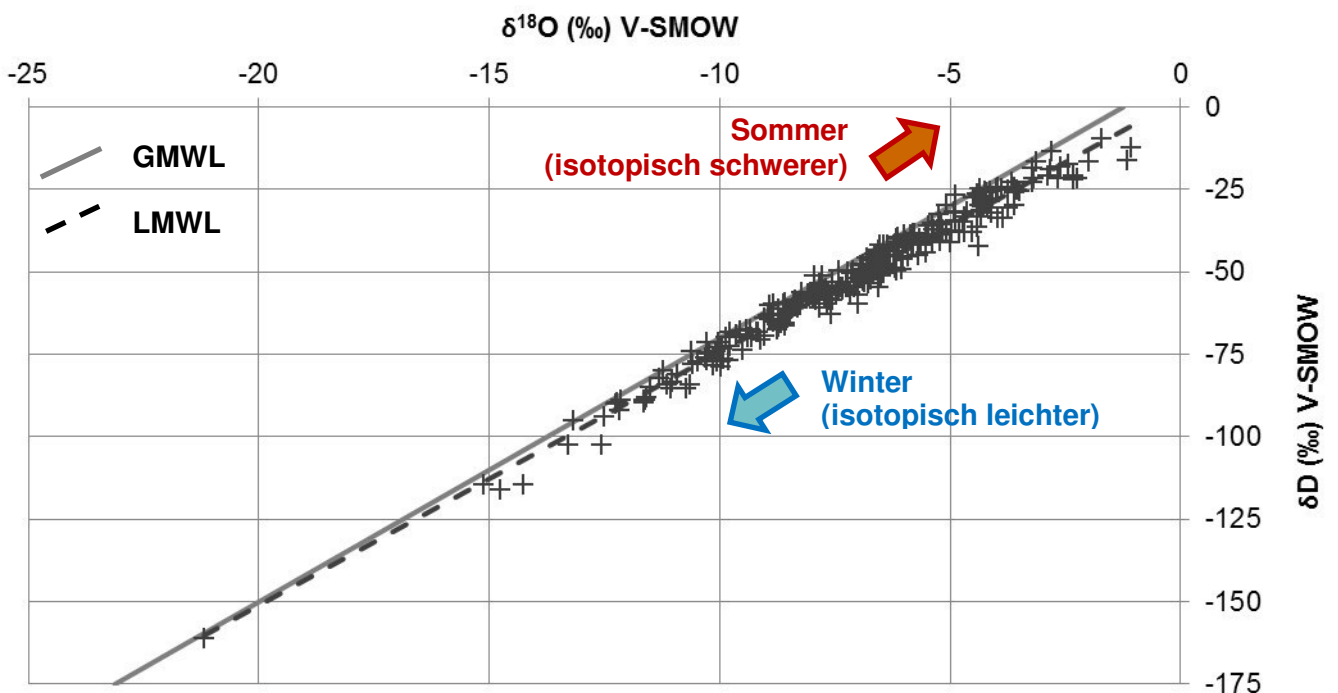


Abb. 37: Lokale Niederschlagsgerade (LMWL) für Koblenz anhand der monatlichen  $\delta\text{D}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der GNIP-Station Koblenz von 1981 bis 2005 (Daten aus WISER 2014).

In Abbildung 38 ist der geografische Temperatureffekt, auch Breitereffekt genannt, anhand von  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten einiger GNIP-Stationen in Europa und angrenzender Gebiete dargestellt. In diesem Beispiel variieren die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von -25,4 ‰ in Nord auf Grönland bis zu 3,3 ‰ in Aqaba in Jordanien. Der Einfluss der geografischen Breite auf die Isotopenfraktionierung ist somit stärker als der Einfluss der Jahreszeit. Der positive  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert in Aqaba bedeutet, dass das  $^{18}\text{O}$ -Isotop im Vergleich zum VSMOW angereichert ist. Ursache dafür sind die verhältnismäßig hohen Verdunstungsraten am Roten Meer nebst geringen Zuflüssen aus dem Kontinent.

Der Höheneffekt basiert auf der proportionalen Abnahme der Lufttemperatur mit der Höhe in der Troposphäre. Entsprechend des vertikalen atmosphärischen Temperaturgradienten kommt es zu einer Isotopenfraktionierung. Hölting & Coldewey (2013, S. 116) geben für  $\delta^{18}\text{O}$  einen Gradienten von -0,15 bis -0,45 ‰ pro 100 m an. Dies entspricht -1,2 bis -3,6 ‰ pro 100 m für  $\delta\text{D}$ . Die Bestimmung des lokalen Gradienten einer Gebirgsregion erlaubt eine Abschätzung der Höhenlage der Einzugsgebiete von Grundwässern.

Der Kontinentaleffekt bezeichnet die Isotopenfraktionierung des Wasserdampfes und des Niederschlages auf dem Zugweg der Wolken von der Küste in das Landesinnere (Abb. 39). Da die relativ schweren Isotope bevorzugt abregnen wird das Wasser isotopisch immer leichter, je weiter es sich von der Küste entfernt. Aus demselben Grund kann die Isotopenzusammensetzung innerhalb eines Niederschlagsereignisses variieren.

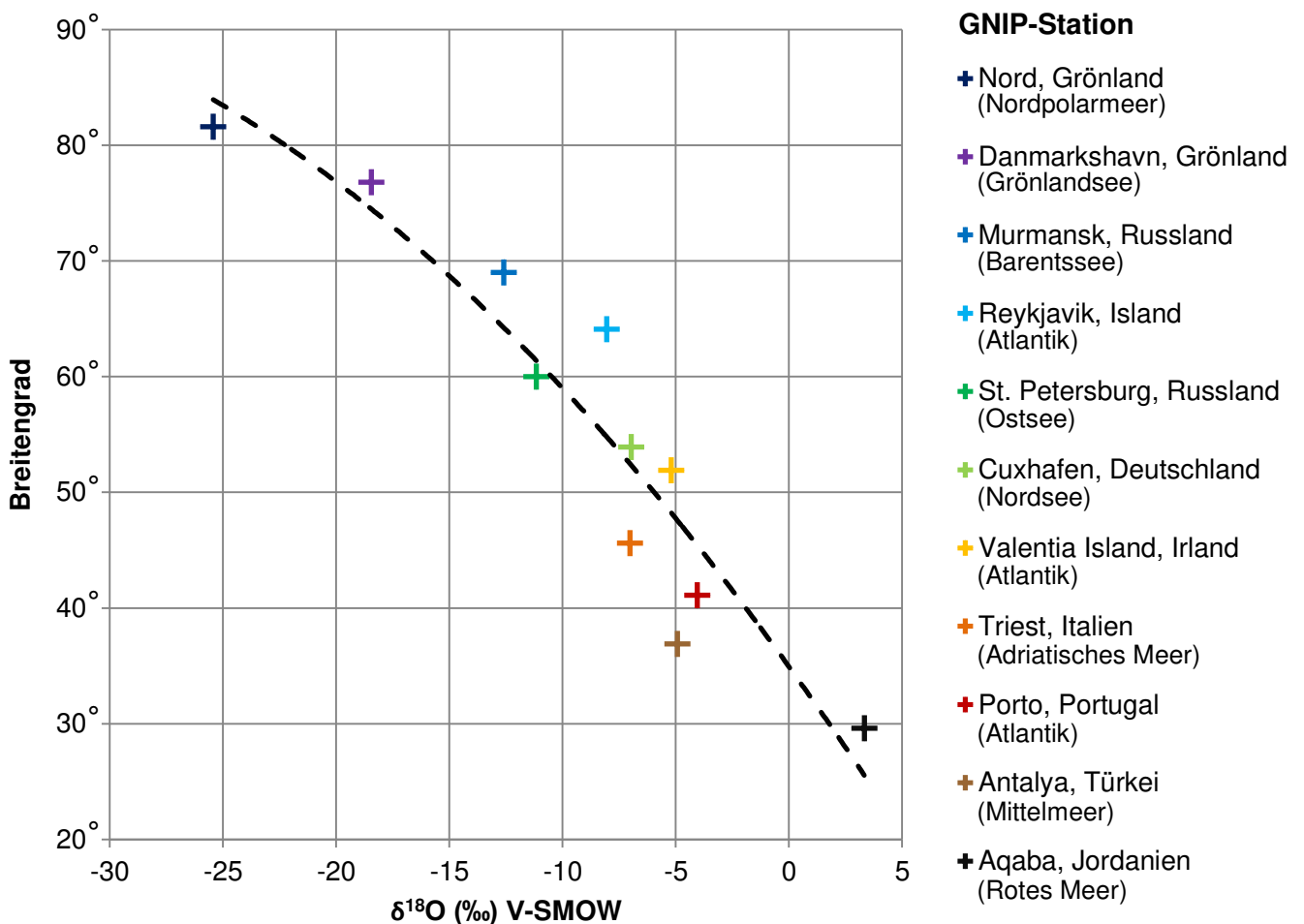


Abb. 38: Geografischer Temperatureffekt anhand von  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten einiger GNIP-Stationen in Europa und angrenzender Gebiete (Daten aus WISER 2014).

In der Natur überlagern sich der Temperatur-, der Höhen- und der Temperatureffekt. Hinzu kommen andere Umweltprozesse wie Evaporation sowie Reaktionen mit anderen Fluiden oder Gesteinen. Daher ist die Isotopenzusammensetzung eines Niederschlages oder eines Grundwassers variabel (Abb. 40). Zu beachten ist außerdem, dass Paläowasser meist eine andere Isotopensignatur als junges Grundwasser aufweisen, da sie meist zu anderen klimatischen Bedingungen entstanden sind. Das  $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnis und das  $\delta\text{D}$ -Verhältnis sind wichtige Kennwerte, die Hinweise zur Herkunft und Genese eines Wassers geben können.

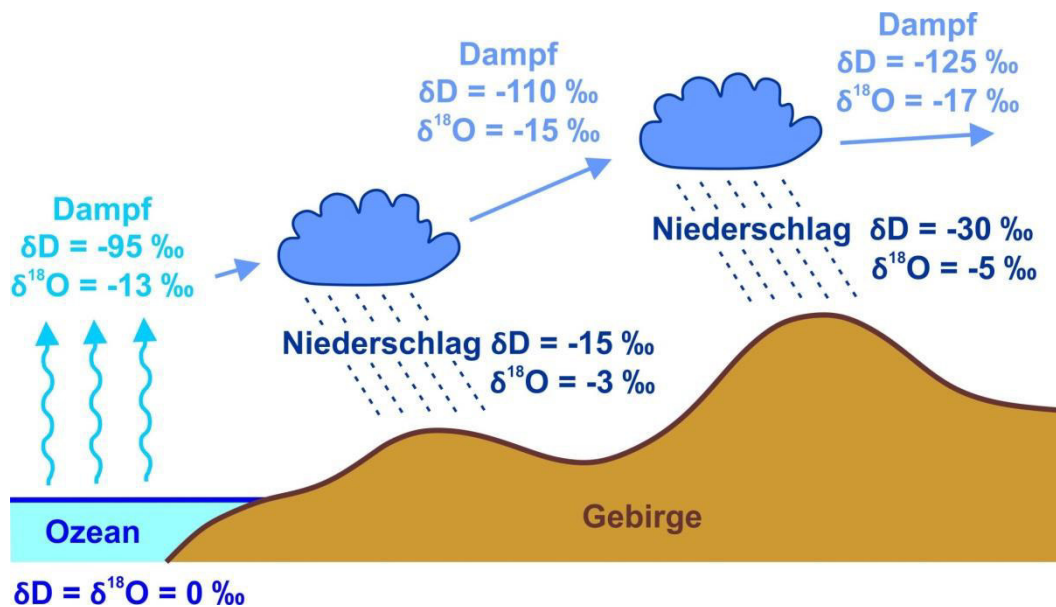


Abb. 39: Schematische Darstellung einer Kombination aus Kontinental- und Höheneffekt (verändert aus Siegenthaler 1979, S. 226).

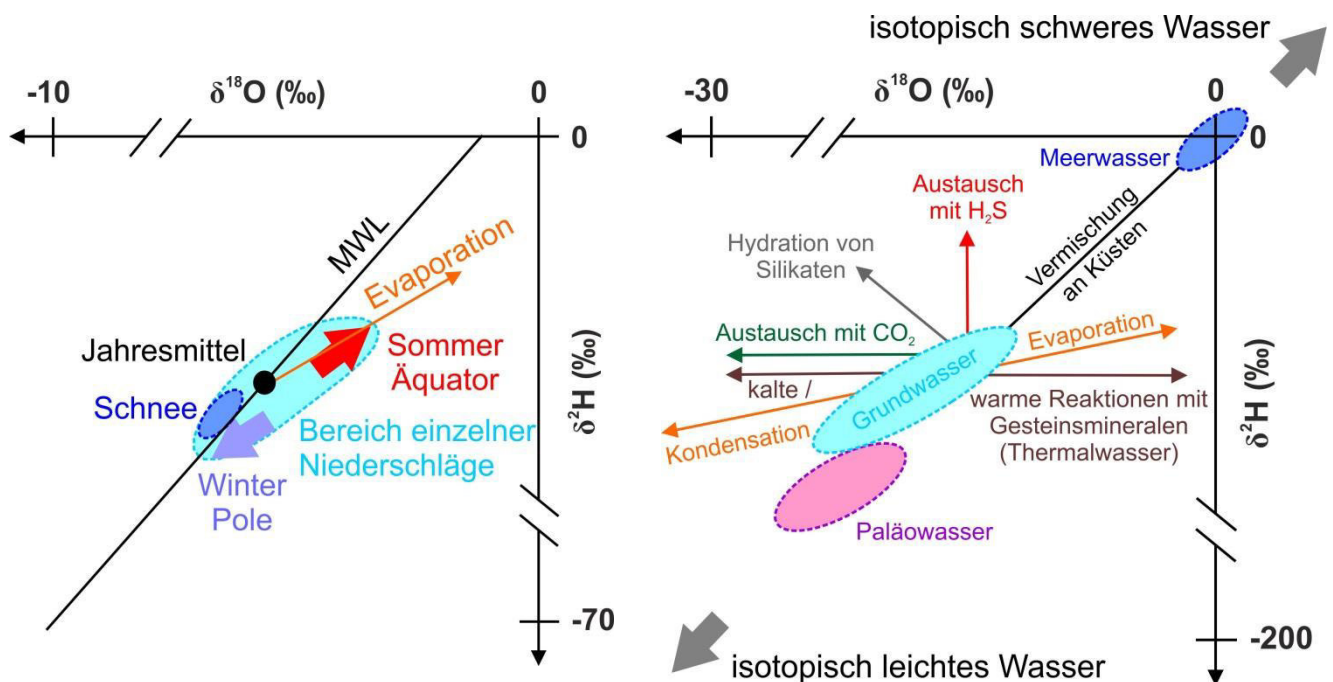


Abb. 40: Isotopenfraktionierung im Niederschlag (links, verändert aus IAEA 1981, S. 226) und rechts Prozesse zur Veränderung der Isotopenzusammensetzung im Grundwasser (verändert aus IAEA 1983, S. 54).

---

## 5. Literaturverzeichnis

---

- Adam C, Gläßer W & Hölting B (2000): Hydrogeologisches Wörterbuch. Enke, Stuttgart, 1. Auflage, 311 Seiten.
- Analytik Jena (2005): contraAA 300 – Continuum Source Atomic Absorption Spectrometer. Analytik Jena AG (Hrsg.), Jena, 53 Seiten.
- Aqion (2017a): Hydrochemie. <http://www.aqion.de/>, zuletzt aufgerufen am 11.04.2017.
- Aqion (2017b): Ionenbilanzfehler. <http://www.aqion.de/site/20>, zuletzt aufgerufen am 11.04.2017.
- Birner J, Mayr C, Thomas L, Schneider M, Baumann T & Winkler A (2011): Hydrochemie und Genese der tiefen Grundwässer des Malmaquifers im bayerischen Teil des süddeutschen Molassebeckens. Zeitschrift für Geologische Wissenschaften 39/3-4, 291-308.
- Bunsen R (1847a): Physikalische Beobachtungen über die hauptsächlichen Geisir Islands. Annalen der Physik 148/9, 159-170. doi: 10.1002/andp.18471480911
- Bunsen R (1847b): Über den innern Zusammenhang der pseudovulkanischen Erscheinungen Islands. Justus Liebigs Annalen der Chemie 62/1, 1-59. doi: 10.1002/jlac.18470620102
- BUWAL (2003): Praxishilfe Grundwasserprobenahme. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (Hrsg.), Bern, 82 Seiten.
- Coldewey WG & Göbel P (2015): Hydrogeologische Gelände- und Kartiermethoden. Springer Spektrum, Berlin/Heidelberg, 1. Auflage, 180 Seiten.
- Craig H (1961): Isotopic Variations in Meteoric Waters. Science 133, 1702-1703. doi: 10.1126/science.133.3465.1702
- Davis SN & De Wiest RJM (1967): Hydrogeology. Wiley, New York, 2. Auflage, 463 Seiten.
- Dennis K (2015): Using CRDS to measure stable isotopes of water: an overview of the technology, configurations and applications. IAEA Isotope Hydrogeology Symposium, 13. Mai 2015, Wien, Österreich.
- DIN 1301-1 (2010): Einheiten – Teil 1: Einheitenamen, Einheitenzeichen. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 14 Seiten.
- DIN 2000 (2000): Zentrale Trinkwasserversorgung – Leitsätze für Anforderungen an Trinkwasser, Planung, Bau, Betrieb und Instandhaltung der Versorgungsanlagen – Technische Regel des DVGW. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 10 Seiten.
- DIN 4046 (1983): Wasserversorgung – Begriffe, Technische Regel des DVGW. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 27 Seiten.
- DIN 4049-2 (1990): Hydrogeologie – Begriffe der Gewässerbeschaffenheit. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 25 Seiten.
- DIN 4049-3 (1994): Hydrogeologie – Teil 3: Begriffe zur quantitativen Hydrogeologie. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 80 Seiten.
- DIN 38402-18 (1991): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Allgemeine Angaben (Gruppe A) – Probenahme von Wasser aus Mineral- und Heilquellen (A 18). Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 12 Seiten.

- 
- DIN 38402-62 (2014): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Allgemeine Angaben – Plausibilitätskontrolle von Analysedaten durch Ionenbilanzierung. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 10 Seiten.
- DIN 38404-4 (1976): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C) – Bestimmung der Temperatur (C4). Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 3 Seiten.
- DIN 38404-6 (1984): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C) – Bestimmung der Redox-Spannung (C6). Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 8 Seiten.
- DIN 38404-10 (2012): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Physikalische und physikalisch-chemische Stoffkenngrößen (Gruppe C) – Teil 10: Berechnung der Calcitsättigung eines Wassers (C 10). Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 23 Seiten.
- DIN 38406-6 (1998): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Kationen (Gruppe E) – Teil 6: Bestimmung von Blei mittels Atomabsorptionsspektrometrie. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 15 Seiten.
- DIN 38406-7 (1991): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Kationen (Gruppe E) – Teil 13: Bestimmung von Kupfer mittels Atomabsorptionsspektrometrie. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 13 Seiten.
- DIN 38406-8 (2004): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Kationen (Gruppe E) – Teil 8: Bestimmung von Zink – Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) in der Luft-Ethin-Flamme. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 20 Seiten.
- DIN 38406-11 (1991): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Kationen (Gruppe E) – Teil 11: Bestimmung von Nickel mittels Atomabsorptionsspektrometrie. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 13 Seiten.
- DIN 38406-32 (2000): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Kationen (Gruppe E) – Teil 32: Bestimmung von Eisen mittels Atomabsorptionsspektrometrie. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 15 Seiten.
- DIN 38406-33 (2000): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Kationen (Gruppe E) – Teil 33: Bestimmung von Mangan mittels Atomabsorptionsspektrometrie. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 16 Seiten.
- DIN 38409-7 (2005): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) – Teil 7: Bestimmung der Säure- und Basekapazität (H 7). Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 28 Seiten.
- DIN 38409-1 (1987): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) – Teil 1: Bestimmung des Gesamttrockenrückstandes, des Filtratrückstandes und des Glührückstandes (H 1). Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 8 Seiten.
- DIN EN 1622 (2006): Wasserbeschaffenheit – Bestimmung des Geruchsschwellenwerts (TON) und des Geschmackschwellenwerts (TFN). Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 33 Seiten.



- 
- DIN EN 27888 (1993): Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 13 Seiten.
- DIN EN ISO 5667-3 (2013): Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 3: Konservierung und Handhabung von Wasserproben. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 56 Seiten.
- DIN EN ISO 5667-6 (2016): Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 6: Anleitung zur Probenahme aus Fließgewässern. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 37 Seiten.
- DIN EN ISO 5667-14 (2016): Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 14: Anleitung zur Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle bei der Entnahme und Handhabung von Wasserproben. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 44 Seiten.
- DIN EN ISO 5814 (2013): Wasserbeschaffenheit – Bestimmung des gelösten Sauerstoffs – Elektrochemisches Verfahren. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 16 Seiten.
- DIN EN ISO 7027 (2000): Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der Trübung. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 12 Seiten.
- DIN EN ISO 7887 (2012): Wasserbeschaffenheit – Untersuchung und Bestimmung der Färbung. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 18 Seiten.
- DIN EN ISO 10304-1 (2009): Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie – Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 20 Seiten.
- DIN EN ISO 10523 (2012): Wasserbeschaffenheit – Bestimmung des pH-Wertes. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 17 Seiten.
- DIN EN ISO 11969 (1996): Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Arsen – Atomabsorptionsspektrometrie (Hydridverfahren). Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 11 Seiten.
- DIN EN ISO 14911 (1999): Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der gelösten Kationen  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$  mittels Ionenchromatographie. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 27 Seiten.
- DIN EN ISO 80000-1 (2013): Größen und Einheiten – Teil 1: Allgemeines. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 49 Seiten.
- DIN EN ISO 80000-3 (2013): Größen und Einheiten – Teil 3: Raum und Zeit. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 25 Seiten.
- DIN EN ISO 80000-5 (2013): Größen und Einheiten – Teil 5: Thermodynamik. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 26 Seiten.
- DIN ISO 17289 (2014): Wasserbeschaffenheit – Bestimmung des gelösten Sauerstoffs – Optisches Sensorverfahren. Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg.), Berlin, 21 Seiten.
- DTV & DHV (2005): Begriffsbestimmungen – Qualitätsstandards für die Prädikatisierung von Kurorten, Erholungsorten und Heilbrunnen. Flöttmann Verlag, Gütersloh, 12. Auflage, 96 Seiten.
- DVWK 128 (1992): Entnahme und Untersuchungsumfang von Grundwasserproben. Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e. V. (Hrsg.), Berlin, 36 Seiten.
- EG (1998): Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft L330/32 – L330/54 DE, 23 Seiten.

- 
- Eith C, Kolb M, Seubert A & Viehweger KH (2000): Praktikum der Ionenchromatographie – Eine Einführung. Metrohm Monographie, Version 12, 136 Seiten.
- Geyh M (2000): Groundwater, Saturated and Unsaturated Zone – Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle, Principles and Applications Volume IV. IAEA, Wien, S. 311-424.
- Grombach P, Haberer K, Merkl G & Trüb EU (2000): Handbuch der Wasserversorgungstechnik. Oldenbourg Industrieverlag, München/Wien, 3. Auflage, 1342 Seiten.
- Gröning M, Lutz HO, Roller-Lutz Z, Kralik M, Gourcy L & Pölsenstein L (2012): A simple rain collector preventing water re-evaporation dedicated for  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^2\text{H}$  analysis of cumulative precipitation samples. Journal of Hydrology 448-449, 195-200. doi: 10.1016/j.jhydrol.2012.04.041
- HACH (1997): Digitaltitrator – Betriebsanleitung Modell 16900-01. Hach Lange GmbH (Hrsg.), Düsseldorf, 5. Auflage, 129 Seiten.
- HACH (2006): Portable Messinstrumente der HG Serie – Bedienungsanleitung. Hach Lange GmbH (Hrsg.), Düsseldorf, 5. Auflage, 126 Seiten.
- HACH (2010): Bedienungsanleitung 2100Q and 2100Qis. Hach Lange GmbH (Hrsg.), Düsseldorf, 29 Seiten.
- HACH (2011): Digitale Elektrochemie – Volles Vertrauen für pH,  $\text{O}_2$ , Leitfähigkeit, Redox. Hach Lange GmbH (Hrsg.), Düsseldorf, 16 Seiten.
- Hölting B & Coldewey WG (2013): Hydrogeologie – Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie. Springer Spektrum, Berlin/Heidelberg, 8. Auflage, 438 Seiten.
- IAEA (n.d.): Groundwater Sampling Procedures for Isotope Hydrology. IAEA Water Resources Programme (Hrsg.), Wien, 8 Seiten.  
[http://www-naweb.iaea.org/naweb/ih/documents/other/Sampling\\_booklet\\_web.pdf](http://www-naweb.iaea.org/naweb/ih/documents/other/Sampling_booklet_web.pdf)
- IAEA (1981): Stable Isotope Hydrogeology – Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle. Technical Report Series 210, 1-339.
- IAEA (1983): Isotope Techniques in the Hydrogeological Assessment of Potential Sites for the Disposal of High-Level Radioactive Wastes. Technical Report Series 228, 1-151.
- Käss W (2004): Geohydrologische Markierungstechnik – Lehrbuch der Hydrogeologie Band 9. Gebrüder Borntraeger, Berlin/Stuttgart, 2. Auflage, 557 Seiten.
- Lehr C & Sass I (2014): Thermo-optical parameter acquisition and characterization of geologic properties: a 400-m deep BHE in a karstic alpine marble aquifer. Environmental Earth Sciences 72, 1403-1419. doi: 10.1007/s12665-014-3310-x
- Leibundgut C & Wiesner H (1992): Markierungsversuch Rhein 6/91 – Abschlussbericht. Institut für Physische Geographie, Universität Freiburg (Hrsg.), Freiburg im Breisgau, 37 Seiten.
- Maniak U (2010): Hydrologie und Wasserwirtschaft – Eine Einführung für Ingenieure. Springer, Berlin/Heidelberg, 6. Auflage, 686 Seiten.
- Mattheß G (1994): Die Beschaffenheit der Grundwassers – Lehrbuch der Hydrogeologie Band 2. Gebrüder Borntraeger, Berlin/Stuttgart, 3. Auflage, 499 Seiten.
- Metrohm (2009): MagIC Net – Bedienungsanleitung. Metrohm AG (Hrsg.), Herisau, 94 Seiten.
- Metrohm (2011a): 882 Compact IC plus – Anionen – Handbuch. Metrohm AG (Hrsg.), Herisau, 111 Seiten.

- 
- Metrohm (2011b): 882 Compact IC plus – Cationen – Handbuch. Metrohm AG (Hrsg.), Herisau, 88 Seiten.
- Metrohm (2012): MagIC Net 2.4 – Online help. Metrohm AG (Hrsg.), Herisau, 1276 Seiten.
- Metrohm (2013): 919 IC Autosampler plus – Handbuch. Metrohm AG (Hrsg.), Herisau, 40 Seiten.
- Metrohm (2014): Merkblatt Trennsäule Kationen 6.1050.4X0 Metrosep C 4 - xxx/4.0. Metrohm AG (Hrsg.), Herisau.
- Metrohm (2015): Merkblatt Trennsäule Anionen 6.1006.5X0 Metrosep A Supp 4 - xxx/4.0. Metrohm AG (Hrsg.), Herisau.
- Michel G (1997): Mineral- und Thermalwässer – Allgemeine Balneologie – Lehrbuch der Hydrogeologie Band 7. Gebrüder Borntraeger, Berlin/Stuttgart, 398 Seiten.
- Min/TafelWV (1984): Mineral- und Tafelwasser-Verordnung vom 1. August 1984 (BGBl. I S. 1036), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 22. Oktober 2014 (BGBl. I S. 1633) geändert worden ist. Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz (Hrsg.), 16 Seiten.
- Morgenschweis G (2010): Hydrometrie – Theorie und Praxis der Durchflussmessung in offenen Gerinnen. Springer, Heidelberg, 1. Auflage, 582 Seiten.
- Mortimer CE & Müller U (2001): Chemie – Das Basiswissen der Chemie. Thieme, Stuttgart, 8. Auflage, 766 Seiten.
- Münnich KO (1963): Atombomben-Tritium als Indikator in der Hydrologie. Physikalische Blätter 19/9, 418-421. doi: 10.1002/phbl.19630190905
- MWQWV (1999): Verordnung der Bundesministerin für Frauenangelegenheiten und Verbraucherschutz über natürliche Mineralwässer und Quellwässer (Mineralwasser- und Quellwasserverordnung), BGBl. II Nr. 309/1999, letzte Änderung BGBl. II Nr. 500/2004, 15 Seiten.
- Parthum CA & Leffel RE (1979): Odor Control for Wastewater Facilities – Manuel Practice No. 22 Facilities Development. Water Pollution Control Federation (Hrsg.), Washington D.C., 80 Seiten.
- Picarro (2012): PICARRO L2130-i  $\delta D/\delta^{18}O$  Ultra High-Precision Isotopic Water Analyzer. Picarro (Hrsg.), Santa Clara, 2 Seiten.
- Reiffenstein RJ, Hulbert, WC & Roth, SH (1992): Toxicology of Hydrogen Sulfide. Annual Review of Pharmacology and Toxicology 32, 109-134. doi: 10.1146/annurev.pa.32.040192.000545
- Rice EW (1976): The Preparation of Formazin Standards for Nephelometry. Analytica Chimica Acta 87, 251-253. doi: 10.1016/S0003-2670(01)83146-9
- Rossum JR (1975): Checking the Accuracy of Water Analyses Through the Use of Conductivity. American Water Works Association 67/4, 204-205.
- Schäffer R & Sass I (2016): Ausbreitung und Vermischung geogener, kohlendioxidführender Thermalsole in oberflächennahem Grundwasser, Bad Nauheim. Grundwasser 21/4, 305-319. doi: 10.1007/s00767-016-0341-0. <http://rdcu.be/lNIN>
- Schäffer R, Sass I, Heldmann C-D & Scheuven D (2018, accepted): Geothermal drilling in an Alpine karst aquifer and its impact on downstream springs – A case study from Finkenberg, Tyrol, Austria. Acta Carsologica

- 
- Schäffer R, Bär K & Sass I (in review): Multimethod Exploration of the Hydrothermal Reservoir in Bad Soden-Salmünster, Germany. German Journal of Geology
- Siegenthaler U (1979): Stable Hydrogen and Oxygen Isotopes in the Water Cycle. In: Jäger E & Hunziker JC (Hrsg.): Lectures in Isotope Geology. Springer, Heidelberg, 264-273.
- Sontheimer H, Spindler P & Rohmann U (1980): Wasserchemie für Ingenieure. ZfGW-Verlag, Frankfurt am Main, 492 Seiten.
- Stober I (2014): Hydrochemical properties of deep carbonate aquifers in the SW German Molasse basin. Geothermal Energy 2, 13. doi:10.1186/s40517-014-0013-1
- Stober I & Bucher K (2015): Hydraulic and hydrochemical properties of deep sedimentary reservoirs of the Upper Rhine Graben, Europe. Geofluids 15, 464-482. doi: 10.1111/gfl.12122
- Stock J & Hölzel G (2008): Entnahme von Wasserproben für die Trinkwasseruntersuchung. DVGW Bildungswerk, Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. (Hrsg.), Bonn, 77 Seiten.
- Testo (2013): Temperatur-Fibel – Messtechnik und Kalibrierung. Testo Industrial Services GmbH (Hrsg.), 3. Auflage, 105 Seiten. [http://www.cwallier.de/didaktik\\_pdf/temperaturfibel\\_2013.pdf](http://www.cwallier.de/didaktik_pdf/temperaturfibel_2013.pdf)
- TrinkwV (2001): Trinkwasserverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 10. März 2016 (BGBl. I S. 459), die durch Artikel 4 Absatz 21 des Gesetzes vom 18. Juli 2016 (BGBl. I S. 1666) geändert worden ist. Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz (Hrsg.), 41 Seiten.
- TWV (2001): Verordnung des Bundesministers für soziale Sicherheit und Generationen über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung - TWV), BGBl. II Nr. 304/2001, letzte Änderung BGBl. II Nr. 208/2015, 18 Seiten.
- Weiß J (2001): Ionenchromatographie. Wiley-VCH, Weinheim, 3. Auflage, 940 Seiten.
- Welz B & Sperling M (1997): Atomabsorptionsspektroskopie. Wiley-VCH, Weinheim, 4. Auflage, 999 Seiten.
- WHO (2011): Guidelines for Drinking-water Quality. World Health Organization (Hrsg.), Geneva, 4<sup>th</sup> edition, 541 Seiten.
- WISER (2014): Water Isotope System for Data Analysis, Visualization, and Electronic Retrieval: [http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS\\_resources\\_isohis.html](http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_resources_isohis.html), zuletzt aufgerufen am 31.07.2014.
- Wolfgramm M, Thorwart K, Rauppach K & Brandes J (2011): Zusammensetzung, Herkunft und Genese geothermaler Tiefengrundwässer im Norddeutschen Becken (NDB) und deren Relevanz für die geothermische Nutzung. Zeitschrift für Geologische Wissenschaften 39/3-4, 173-193.
- WTW (2004): Multi 340i Universal-Taschenmessgerät – Bedienungsanleitung. Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH (Hrsg.), Weilheim, 30 Seiten.
- WTW (2008): SenTix Redox-Messkette – Bedienungsanleitung. Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH (Hrsg.), Weilheim, 10 Seiten.
- WTW (2009a): TetraCon 325, TetraCon 325/C Standard-Leitfähigkeitsmesskette – Bedienungsanleitung. Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH (Hrsg.), Weilheim, 8 Seiten.
- WTW (2009b): CellOx 325 – Bedienungsanleitung Sauerstoffsensoren. Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH (Hrsg.), Weilheim, 16 Seiten.
- WTW (2010): SenTix pH-Messketten mit Polymer- und Gelelektrolyt – Bedienungsanleitung. Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH (Hrsg.), Weilheim, 8 Seiten.



---

---

## Curriculum Vitae

---

**Schäffer, Rafael**

Geboren am 15.08.1985 in Bensheim, Deutschland

<b>ARBEITSERFAHRUNG</b>	<b>seit 07/2012</b> Institut für Angewandte Geowissenschaften, TU Darmstadt Wissenschaftlicher Mitarbeiter u. Doktorand, Fachgebiet Angewandte Geothermie
	<b>04/2011 – 10/2011</b> CENPES (Centro de Pesquisa da Petrobras), Rio de Janeiro, Brasilien Praktikum im Forschungszentrum von Petrobras
	<b>01/2011 – 03/2011</b> Rampf GmbH, Grafenberg Praktikum
	<b>07/2008 – 02/2011 (mit Unterbrechungen)</b> Institut für Angewandte Geowissenschaften, TU Darmstadt Hilfswissenschaftler
<b>AUSBILDUNG</b>	<b>10/2006 – 06/2012</b> Technische Universität Darmstadt Studium der Angewandten Geowissenschaften, Abschluss als Diplom-Ingenieur Geowissenschaften, Gesamturteil: sehr gut
	<b>08/2005 – 08/2006</b> Zivildienst in Novo Airão, Amazonas, Brasilien
	<b>2003 – 2005</b> Odenwaldschule Heppenheim, Ausbildung zum Chemisch-Technischen- Assistenten (CTA), Gesamtnote: 1,9
	<b>1996 – 2005</b> Geschwister-Scholl-Schule Bensheim (Gymnasium), Abiturnote: 1,5
<b>AUSZEICHNUNGEN</b>	12/2013 – 11/2014 Stipendium der Anna-Ruths-Stiftung, Frankfurt Ehrenamts-Card des Landes Hessen 2014 Ehrenamts-Card des Landes Hessen 2012
<b>EIGENSCHAFTEN</b>	
<b>-SPRACHEN</b>	Deutsch (Muttersprache), Portugiesisch (Muttersprache), Englisch (fließend), Spanisch (Grundkenntnisse)
<b>-PC-PROGRAMME</b>	MS Office (Word, Excel, PowerPoint), CorelDRAW, ArcGIS (Grundkenntnisse)
<b>-MITGLIEDSCHAFTEN</b>	DGGV, FH-DGGV

---